

Zur Kenntnis der Acridinmethine

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

RUDOLF HOZ
aus Thalwil (Zürich)

1956

München 1967

Mikrokopie GmbH

ZUR KENNTNIS DER ACRIDINMETHINE

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

R u d o l f H o z

aus

Thalwil (Zürich)

München, 1967
Mikrokopie GMBH

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissen-
schaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

R. Wizinger

H. Dahn

Basel, den 28. Februar 1956

Prof. E. Wenk

Dekan



Dem Andenken meines lieben Vaters

Meiner lieben Mutter

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle
meinem hochverehrten Lehrer,

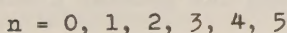
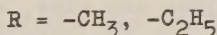
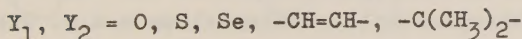
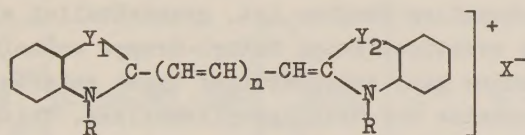
Herrn Professor Dr. R. Wizinger,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und
unter dessen angenehmer Leitung diese ausgeführt
werden durfte, für die wertvollen Ratschläge und
Hinweise herzlich zu danken.

Theoretischer Teil

Vor 100 Jahren, also 1856, stellte William Perkin den ersten künstlichen Anilinfarbstoff, das Mauvein, dar. Seit-her wurde eine Unmenge weiterer Farbstoffe synthetisiert und die Konstitution einer grossen Zahl von Naturfarbstoffen konnte aufgeklärt werden. Naturgemäss stellte sich nun auch die Frage über die Zusammenhänge zwischen Konstitution einer Verbindung und deren Farbe. Als Forscher, die sich um die Aufklärung dieser Frage bemühten, seien hier nur O.N. Witt und R. Nietzki aus den Anfängen der modernen Farbenchemie, aus neuerer Zeit P. Pfeiffer, W. Dilthey und R. Wizinger (Bonner Schule) und aus neuester Zeit H. Kuhn genannt.

Zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe eignen sich besonders die Methinfarbstoffe. Obwohl dieses Gebiet schon sehr intensiv bearbeitet worden ist, weist es doch noch grosse Lücken auf. Dies rührt daher, dass sich das Interesse vor allem auf Farbstoffe mit Stickstoff-Heterocyclen konzentriert. Unter den symmetrischen Methinfarbstoffen oder Cyaninen wurden vorwiegend diejenigen bearbeitet, die sich von folgendem allgemeinen Grundtyp ableiten:



Nur relativ wenige Methinfarbstoffe haben färberische Bedeutung. Das technische Interesse an diesen Farbstoffen liegt auf einem ganz anderen Gebiet. Sie besitzen in der Regel die Fähigkeit, die photographische Schicht zu sensi-

bilisieren für Lichtstrahlen, für welche dieselbe von Natur aus unempfindlich ist. Erst mit Hilfe dieser Sensibilisatoren war es möglich, orthochromatische und panchromatische Platten und Filme herzustellen und sogar das nahe Ultrarot photographisch zu erfassen. Erst mit ihrer Hilfe konnte sich auch die Farbenphotographie entwickeln.

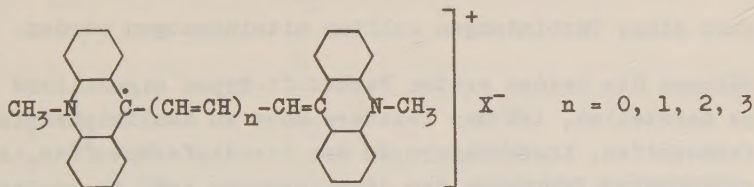
In den letzten 25 Jahren wurde auch das Gebiet der unsymmetrischen Methinfarbstoffe mehr und mehr erschlossen. Von diesen sind besonders wichtig die sog. Styrylfarbstoffe, welche durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit den Halogenalkylaten von Stickstoff-Heterocyclen mit reaktionsfähigen Methyl-Gruppen in α - oder γ -Stellung erhalten werden und ausserdem die sog. Merocyanine, welche aus ungesättigten Aldehyden mit Stickstoff-Heterocyclen und Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylen-Gruppe sich aufbauen lassen. Der Umstand, dass die praktisch brauchbaren Sensibilisatoren durchweg Stickstoff-Heterocyclen enthalten, sowie die Auffassung, dass die Reaktionsfähigkeit der α -, bzw. der γ -ständigen Methyl-Gruppe in den Halogenalkylaten der Stickstoff-Heterocyclen mit deren "Cycloammonium-Struktur" zusammenhänge, brachte eine Blickverengung auf diese Stickstoff-Systeme mit sich. Erst verhältnismässig spät - von 1930 ab - nachdem R. Wizinger erkannt hatte, dass alle Verbindungen, für die eine Methyl-Carbenium-Extremform denkbar ist, grundsätzlich eine mehr oder weniger reaktionsfähige Methyl-Gruppe enthalten, wurden auch Cyanine ganz andersartiger Typen aufgebaut; so z.B. Pyrylocyanine aus Methylpyryliumsalzen, Thiopyrylocyanine aus Methylthiopyryliumsalzen, Tri- und Tetraarylmethine aus Diarylmethylcarbeniumsalzen u.a.m. Die sog. "Methylcycloammoniumsalze" bilden nur eine, wenn auch sehr wichtige Unterabteilung aus der grossen Klasse der Methylcarbeniumsalze.

Dieser erweiterte Gesichtspunkt regte zu einer umfassenden Systematisierung an und dabei ergab sich, dass auch einige relativ einfache Stickstoff-Heterocyclen bisher ganz oder fast ganz übersehen worden waren. So sind die Cyanine der

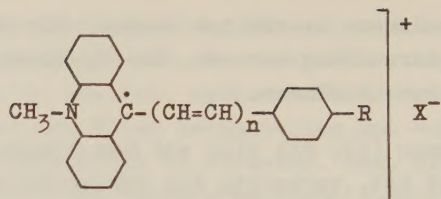
Acridinreihe noch kaum bearbeitet worden. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war nun, die Synthese einiger Acridincyanine durchzuführen.

Miss Frances Hamer (1), die sich auf dem Cyanin-Gebiet verdient gemacht hat, versuchte das symmetrische Trimethin der Acridinreihe darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Sie vermutete deshalb, dass das Acridin zur Synthese von Cyaninfarbsalzen ungeeignet sei. 1937 stellte dann aber R. Wizinger bei Kondensationsversuchen von 9,10-Dimethylacridiniumsalz mit Orthoameisenester die Bildung des symmetrischen Trimethins fest. 1945 synthetisierten R. Wizinger und H. Rikli (2) den 10-Methyl-9-methylen-dihydro- ω -aldehyd. Durch Kondensation dieses ω -Aldehyds mit 9,10-Dimethylacridiniumsalz erhielten sie das symmetrische Trimethin, allerdings noch nicht in analysenreiner Form. Die Bildung unsymmetrischer Trimethine beobachteten sie bei der Kondensation dieses Aldehyds mit Verbindungen, die eine aktive $-CH_3$ -Gruppe tragen. Ausserdem stellten sie Azomethine dar, indem sie diesen Aldehyd mit aromatischen primären Aminen kondensierten. In reinem Zustande wurden nur einige wenige Substanzen gefasst.

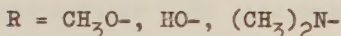
Unter den darzustellenden Acridiniumsalzen interessierten uns vor allem die Vinylen-Homologen des Monomethins:



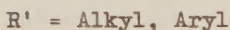
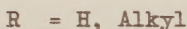
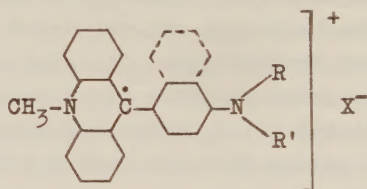
Weiter interessierte uns die Kondensationsfähigkeit des 9,10-Dimethylacridiniumsalzes mit aromatischen Aldehyden. Mit Derivaten des Benzaldehyds und des Zimtaldehyds sollten Cyanine folgenden Typs aufgebaut werden:



$$n = 1, 2$$



Die Verbindungen, bei denen $n = 0$ ist, erhielt ich durch Kondensation von N-Methylacridon oder N-Methylacridiniumsalz mit aromatischen Aminen: Es wären dies 9-Arylacridiniumsalze, wobei die Arylgruppe Auxochrome, z.B. die Dimethylaminogruppe, enthalten kann.

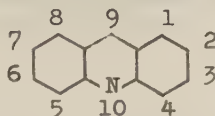


Auch diese Verbindungen sollten miteinbezogen werden.

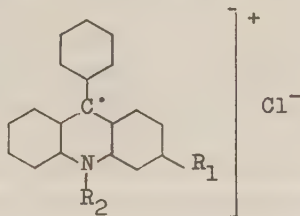
Während die beiden ersten Farbstoff-Typen eigentliche Cyanine darstellen, ist der letztere eher zu den Triphenylmethanfarbstoffen, insbesondere zu den Acridinfarbstoffen, deren wichtigster Vertreter das Acridinorange ist, zu rechnen. In Berücksichtigung dieser Sonderstellung sollen zuerst diese 9-Phenyl-10-methylacridiniumsalze im Zusammenhang mit bekannten Acridinfarbstoffen und mit analogen Chinolinium- und Pyridiniumsalzen sowie mit entsprechenden Triphenylmethanfarbstoffen besprochen werden.

Da in der Literatur für das Acridin-Derivat leider verschiedene Bezifferungen in Gebrauch gekommen sind, sei zur

Vermeidung von Missverständnissen die von mir benutzte Beilstein'sche Schreibweise hier angeben:



An erster Stelle sei über meinen Beitrag zur Klasse der 9-Phenylacridiniumsalze berichtet. Zunächst sollen die 9-Phenylacridiniumsalze, die in einem oder in beiden Benzolringen des Acridinrestes substituiert sind, in Bezug auf ihre Lösungsfarben verglichen werden. Leider werden in der Literatur oft nur die Farben der Kristalle und nicht die ihrer Lösungen angegeben. In einzelnen Fällen kann man auf Grund der vermerkten Kristallfarbe in erster Annäherung auf die Färbung der Lösung schliessen, so z.B. bei gelb, orange oder auch rot gefärbten Kristallen. Solche Schätzungen sind aber nur von relativem Wert.

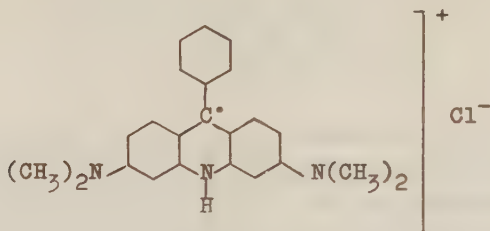


A

A ₁	R ₁ = H	R ₂ = H	gelb
A ₂	= H	= CH ₃	gelb
A ₃	= OH	= H	gelb bis gelborange
A ₄	= OCH ₃	= CH ₃	gelb bis gelborange
A ₅	= NH-C ₆ H ₅	= H	rot

Das unsubstituierte 9-Phenylacridiniumchlorid A₁ und das 9-Phenyl-10-methylacridiniumchlorid A₂ sind in wässriger Lösung gelb. Das 9-Phenyl-3-oxyacridiniumchlorid A₃ bildet gelbe, das 9-Phenyl-3-methoxy-10-methylacridiniumchlorid A₄ rotbraune Kristalle. Ihre Lösungen in Wasser dürften

gelb bis orangegelb gefärbt sein. Selbst durch Einführung von zwei Dimethylamino-Gruppen in 3- und 6-Stellung, wodurch wir zum bekannten Farbstoff Acridinorange



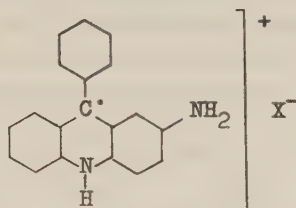
Acridinorange R

kommen, erhalten wir keine sehr wesentliche Farbvertiefung. Acridinorange löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe. Die alkoholische Lösung des 9-Phenyl-3-anilinoacrininiumchlorids A_5 ist rot. Angaben über das entsprechende Monodimethylamino-Derivat sowie über das 3,6-Bis-phenylamino-Derivat waren in der Literatur nicht zu finden.

Die Verbindungen, die in p-Stellung zum ringschliessenden Stickstoffatom ein Auxochrom tragen, sollen hier nicht besprochen werden. Solche Substanzen zeigen oft ein anomales Verhalten. So ist z.B. das 9-Phenyl-2-amino-10-methylacridiniumsalz in alkoholischer Lösung orangefarben, das entsprechende 2,7-Dimethylamino-Derivat bläulich rot und das 9-Phenyl-2-amino-10-methylacridiniumnitrat blutrot gefärbt, während das Acridinorange in wässriger Lösung nur von orangegelber Farbe ist.

Wir haben es hier mit interessanten Beispielen des Verteilungssatzes der Auxochrome zu tun. Der "Verteilungssatz der Auxochrome" wurde von Hugo Kauffmann (3) 1906 formuliert: "Haften zwei Auxochrome am gleichen Benzolring eines Chromogens, so ist in demjenigen Isomeren die Farbe am vertieftesten, in welchem sich die beiden Auxochrome in p-Stellung zueinander befinden." (Siehe auch: Hugo Kauffmann: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 295, Stuttgart Verlag Enke 1920).

In einem solchen Falle stehen die Auxochrome in 2,5-Stellung zum Chromophor (1), d.h. zur elektronenbindenden Gruppe. Die Carbenium-Extremformel des 9-Phenyl-2-aminoacridiniumsalzes möge dies veranschaulichen:



Auf die anderen Extremzustände, die sich durch Anteiligwerden der unbesetzten Elektronen der ringschliessenden -NH- Gruppe ableiten, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Auf jeden Fall ist das Carbenium-C-Atom mit seiner Elektronenlücke die treibende Kraft zur Herausbildung eines Zwischenzustandes zwischen einem Carbenium- und einem Cycloimonium-Zustand. Besonders hervorgehoben werden muss, dass das 5-ständige Auxochrom, in unserem Fall die -NH₂- Gruppe, nicht in Konjugation zum Chromophor steht. Der Verteilungssatz der Auxochrome, der auch für die Farbstoffsynthese praktische Bedeutung hat, lässt sich bis heute nicht befriedigend deuten.

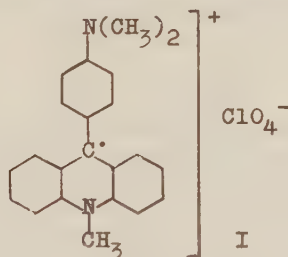
Wie oben angedeutet, sollen in unseren Untersuchungen die Verbindungen, welche in das Gebiet des Verteilungssatzes der Auxochrome fallen, nicht behandelt werden. Wir beschränken uns auf Substanzen, bei denen die Auxochrome in o- oder p-Stellung zum Chromophor stehen, bei welchen man also mit normalen Mesomerieverhältnissen rechnen kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch Einführung der üblichen Auxochrome in die 3- und in die 6-Stellung des 9-Phenylacridiniumions sich die Farbe von gelb bis höchstens rot vertieft. Die Absorption dieser Stoffe liegt also bei Wellenlängen von etwa 400 bis 500 mμ.

Eine überraschend starke Farbvertiefung, also eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen, erhalten

wir dagegen, wenn der Phenylkern des 9-Phenylacridiniumsalzes in p-Stellung zum zentralen C-Atom ein Auxochrom trägt.

K. Gleu und A. Schubert (4) erhielten durch Kondensation von N-Methylacridon und Dimethylanilin in Phosphoroxychlorid das 9,4'-Dimethylaminophenyl-10-methylacridiniumchlorid. Ich stellte auch das entsprechende Perchlorat dar:

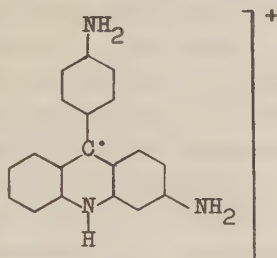


(Eine Zusammenstellung der von mir dargestellten Farbsalze der 9-Phenylacridiniumreihe findet sich in der weiter unten folgenden Tabelle 1).

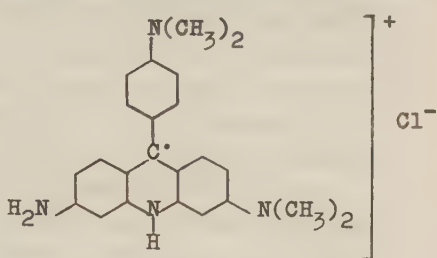
Das Farbsalz I löst sich in Eisessig permanganatfarben, in Alkohol rotstichig blau. Sein Absorptionsmaximum in Eisessiglösung ermittelten wir bei 562 mμ. Ich stellte auch aus Diäthylanilin das entsprechende Diäthyl-Derivat II dar. Dieses löst sich in Alkohol mit kobaltblauer Farbe; sein Maximum liegt bei 586 mμ.

Zum Vergleich haben wir auch das 9-Phenyl-10-methylacridiniumperchlorat in Eisessig ausgemessen. Es weist eine steile Bande im langwelligen Ultraviolett auf, die eben bis ins sichtbare Gebiet reicht. Diese Bande zerfällt in zwei nahe beieinander liegende Gipfel bei 388 und 406 mμ. Die Dimethylamino-Gruppe im 9-ständigen Benzolkern verursacht also den sehr erheblichen bathochromen Effekt von 156 mμ, die Diäthylamino-Gruppe sogar einen solchen von 180 mμ.

Dieser starke bathochrome Effekt wird aber nur erreicht, wenn der Phenylkern des 9-Phenylacridiniumsalzes einzig und allein Auxochromträger ist. Um dies zu zeigen, betrachten wir die beiden Acridinfarbstoffe Rheonin und Phosphin.



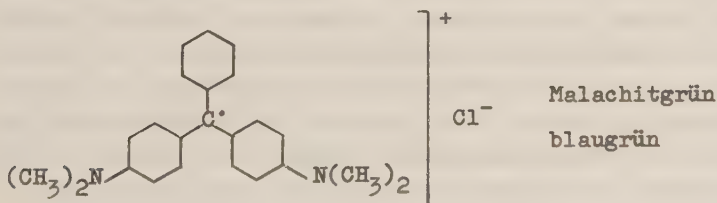
Phosphin



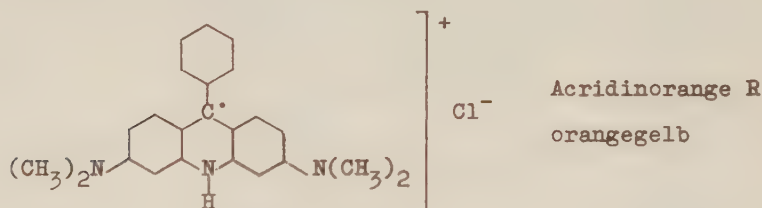
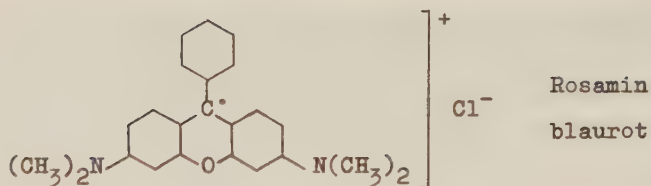
Rheonin

Rheonin, 9,4'-Dimethylaminophenyl-3-dimethylamino-6-amino-acridiniumhydrochlorid, ist in alkoholischer oder wässriger Lösung braungelb und Phosphin, 9,4'-Aminophenyl-3-amino-acridiniumnitrat, rotgelb (5). Ein Auxochrom am Acridinrest wirkt also hier hypsochrom.

Um dieses auf den ersten Blick erstaunliches Phänomen deuten zu können, sei die Beziehung der Phenylacridinfarbstoffe zu den Triphenylmethanfarbstoffen dargelegt. Die 9-Phenylacridiniumsalze können als Triphenylmethanfarbstoffe aufgefasst werden, bei denen zwei Benzolringe durch $>N-R$ verbunden sind, analog den Xanthyliumsalzen, bei denen ein Sauerstoff-Ringschluss vorhanden ist. Drei typische Vertreter dieser drei Klassen sind z.B. bei den Triphenylmethanfarbstoffen das Malachitgrün, bei den Xanthyliumsalzen das Rosamin und, wie schon erwähnt, bei den Acridinfarbstoffen das Acridinorange R (5).

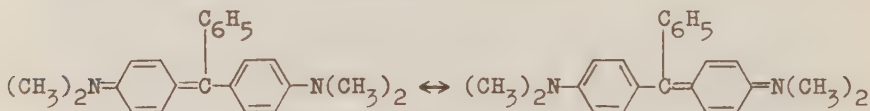


Malachitgrün
blaugrün



Wir haben hier vom Malachitgrün über das Rosamin zum Acridinorange einen starken hypsochromen Effekt.

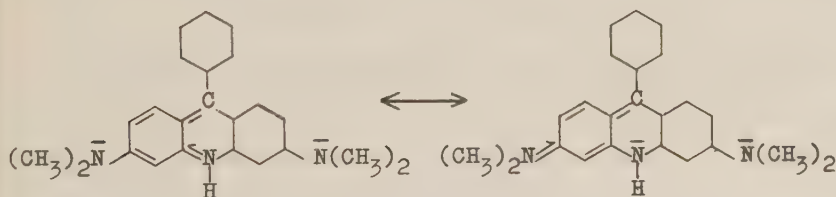
Im Malachitgrün kann der Ausgleich der Elektronendichte von einer Dimethylamino-Gruppe zur anderen nur auf dem Weg über zwei Benzolringe und das zentrale C-Atom, d.h. über eine 9-gliedrige Methinkette erfolgen.



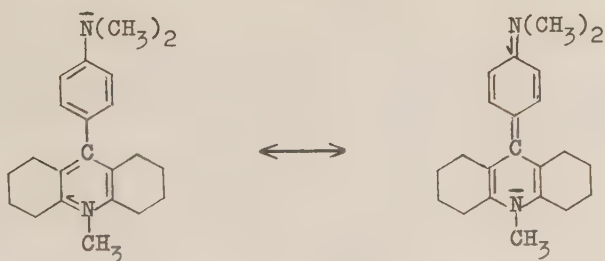
In den Xanthyliumsalzen ist durch den -O- Ringschluss ein Pyryliumring, in den Acridiniumsalzen durch den >N-R Ringschluss ein Pyridiniumring entstanden. Ausser der oben wiedergegebenen γ -Carbenium-Extremform sind auch zwei α -Carbenium-Extremformen denkbar. Durch Anteiligwerden eines unbesetzten Elektronenpaares des ringschliessenden O-, bzw. N-Atoms kann sich zur 3-, bzw. 6-ständigen Dimethylamino-Gruppe ein Resonanzsystem herausbilden, bei dem der Ausgleich der Elektronendichte nur über eine 3-gliedrige Methinkette erfolgt. Sind mehrere Möglichkeiten zum Ausgleich der Elektronendichte vorhanden, so erfolgt dieser hauptsächlich auf dem kürzesten Weg, weil hierbei mehr

Energie frei wird. Kurze Resonanzsysteme sind stabiler und energieärmer als längere. Sie benötigen zur Anregung energiereichere Photonen, d.h. sie absorbieren bei kürzeren Wellen.

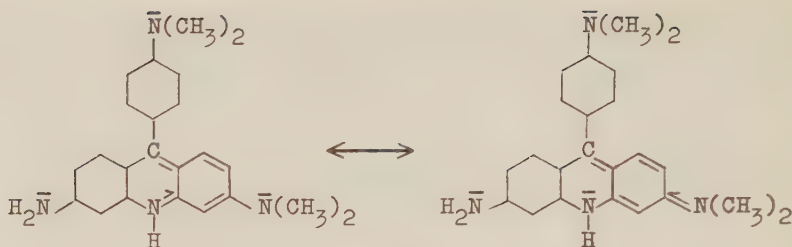
Wir verstehen jetzt, warum im Acridinorange die beiden Dimethylaminogruppen nur schwach bathochrom wirken und wir verstehen auch, warum die Dimethylaminogruppe im 9-ständigen Benzolring sehr viel stärker farbvertiefend wirkt und dass im Phosphin und Rheonin die Farbe nach orangegelb zurückfällt. In unserem 9-4'-Dimethylaminophenyl-10-methyl-acridiniumsalz (I) erfolgt der Ausgleich der Elektronendichte von Auxochrom zu Auxochrom über eine 7-gliedrige Methinkette; im Phosphin und Rheonin ist aber wie im Acridinorange der kurze Weg über eine 3-gliedrige Kette bevorzugt.



Acridinorange



Farbsalz I

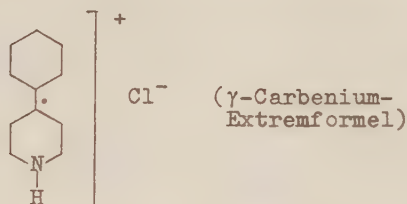


Rheonin

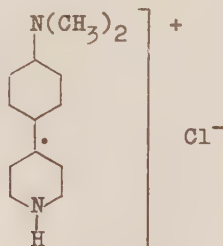
Der besseren Uebersichtlichkeit wegen wurden bei obigen Formeln das Anion und die am Ausgleich der Elektronendichte im Moment nicht beteiligten Doppelbindungen weggelassen.

Um den Einfluss der anellierten Benzolkerne in den Acridin-farbstoffen zu erfassen, seien entsprechende Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe zum Vergleich herangezogen.

In der Pyridinreihe ist das 4-Phenylpyridiniumhydrochlorid

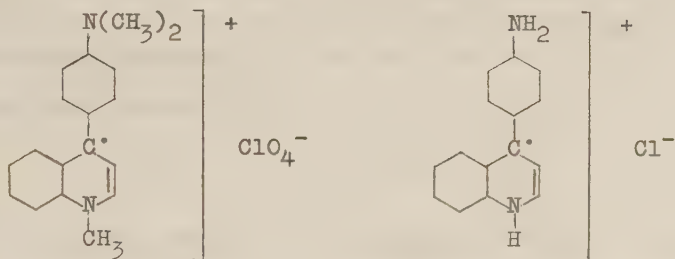


noch farblos. Das salzsaure Salz des 4-4'-Dimethylamino-phenylpyridins ist gelb wie Auramin:



Das von A. Luthiger (Privatmitteilung) synthetisierte 4-4'-Dimethylaminophenyl-1-methylchinoliniumperchlorat löst sich

in Acetanhydrid mit rotvioletter Farbe und hat sein Absorptionsmaximum bei etwas kürzeren Wellen wie das entsprechende Acridiniumfarbsalz I, nämlich bei 554 m μ gegenüber 562 m μ . Das 4-4'-Aminophenylchinolin bildet ein salzsaures Salz, das intensiv gelb ist. Die Aminogruppe wirkt also doch immerhin wesentlich schwächer wie die Dimethylaminogruppe.



Um den Einfluss weiterer Substituenten im 9-ständigen Phenylrest des Acridiniumions auf die Farbe untersuchen zu können, habe ich N-Methylacridon mit folgenden Aminen kondensiert: Dimethyl- und Diäthylanilin, Dimethyl- α -naphthylamin, Monoäthyl- α -naphthylamin, Methyl-diphenylamin, Diphenylamin. Die erhaltenen Farbstoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie bereits früher gesagt wurde, lösen sich die Farbsalze I und II in Alkohol mit violetter, bzw. kobaltblauer Farbe. Da in der Regel durch lineare Anellierung von Benzolringen eine Farbvertiefung eintritt, sollte man für den Farbstoff III, der in 9-Stellung statt des Benzolkerns einen Naphthalinkern besitzt, eine grünblaue oder grüne Lösungsfarbe voraussagen dürfen. In Wirklichkeit ist aber die alkoholische Lösung des 9-4'-Dimethylaminonaphthyl-10-methylacridiniumperchlorats braunstichig gelborange gefärbt. Das in Eisessig gemessene Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 420 m μ . Der starke Farbrückgang gegenüber Farbstoff I lässt sich am ehesten dadurch erklären, dass das Molekül nicht mehr eben gebaut ist. Die Dimethylamino-

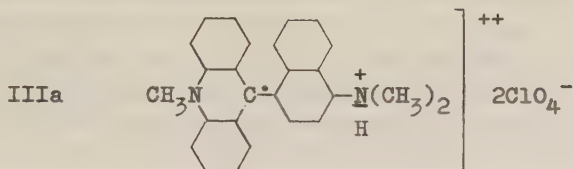
Tabelle 1

Die Absorptionsmaxima und Lösungsfarben wurden in Eisessig ermittelt

	$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{Cyclohexyl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cyclohexyl} \diagup \end{array} \text{C}\cdot\text{-R} \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^- $	Absorptionsmaximum in mμ Lösungsfarbe
R		
I		562 rotviolett
II		586 kobaltblau
III		420 bräunl. gelborange
IV		600 grünblau
V		550 permanganatfarben
VI		542-44 braunst. blutrot
VII		550-52 rotviolett
VIII		582 grünblau

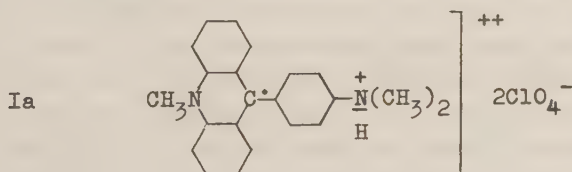
Gruppe ist durch den zweiten Benzolkern im Naphthalin-Rest sterisch gehindert und wird deshalb aus der Molekülebene herausgedreht. Das hat zur Folge, dass das freie Elektronenpaar der Dimethylamino-Gruppe zur Absättigung des Elektronenmangels innerhalb des Kations nicht mehr verfügbar ist. Eine Mesomerie zwischen Grenzzuständen wird dadurch verunmöglicht oder zumindest erschwert. Die Dimethylamino-Gruppe ist als Auxochrom ausgeschaltet. Die Lösungsfarbe ist denn auch nur wenig tiefer als die des 9-Phenyl-10-methylacridiniumsalzes, dessen Absorptionsmaximum bei 406 mμ liegt.

Wir haben auch das zweisäurige Salz von III gefasst:



Hier ist das Auxochrom durch Anlagerung eines Protons bestimmt ausgeschaltet. In diesem Fall hat der Uebergang von der Aminogruppe in den Ammonium-Zustand nur eine geringfügige hypsochrome Wirkung. Das Maximum des einsäurigen Salzes wurde in Ameisensäure zu 426 mμ bestimmt. Dieser ungewöhnliche Effekt rührt denn daher, dass die Dimethylamino-Gruppe aus sterischen Gründen bereits früher stark geschwächt war.

Ganz anders ist die Wirkung der Ausschaltung des Auxochroms beim zweisäurigen Perchlorat des 9-4'-Dimethylamino-phenyl-10-methylacridiniumperchlorats (I):



Die Farbe ist von violett nach gelb - von 562 m μ nach ebenfalls 426 m μ - zurückgefallen.

Zur weiteren Bestätigung des eben Gesagten habe ich auch das 9-4'-Monoäthylaminonaphthyl-10-methylacridiniumperchlorat hergestellt (IV). Eine planare Anordnung des Moleküls ist in diesem Falle möglich, und wir erhalten hier auch den erwarteten bathochromen Effekt. Das Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 600 m μ , also eine Verschiebung gegenüber dem von I um rund 40 m μ . Die alkoholische Lösung ist von grünblauer Farbe.

Die sterische Hinderung der koplanaren Einstellung beim Dimethyl- α -naphthylamin ist schuld, dass dieses Präparat in der Farbstoffsynthese keine Bedeutung erlangt hat, im Gegensatz zu den Monoalkyl- oder Monoarylnaphthylaminen, wo die koplanare Einstellung möglich ist.

Den Farbstoff aus N-Methylacridon und Diphenylamin VI konnte ich nicht in reiner Form darstellen. Wir dürfen ihn deshalb nicht ohne Bedenken zu diesen Betrachtungen heranziehen. Seine Lösungsfarbe in Alkohol ist violett, in Eisessig blautichig blutrot, und sein Absorptionsmaximum liegt bei 542-544 m μ .

Dagegen gelang es mir, den Farbstoff aus N-Methyldiphenylamin V völlig rein zu erhalten. Das Absorptionsmaximum liegt hier bei 550 m μ , und seine Lösungsfarbe in Eisessig ist permanganatfarben.

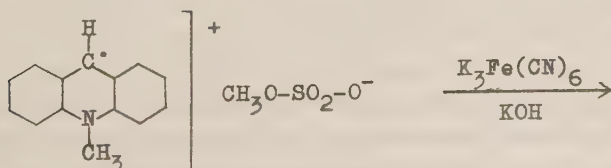
Es ist auffallend, dass die Phenylamino- und die Methylphenylaminogruppe in diesem Falle weniger stark bathochrom wirkt als die Dimethylaminogruppe. In symmetrischen Farbsalzen ist stets das Umgekehrte der Fall. Es sei nur an das klassische Beispiel Kristallviolett und Anilinblau erinnert. Bei unseren Acridinfarbstoffen haben wir es aber mit unsymmetrischen Gebilden zu tun. Hier treten vielfach beachtliche hypsochrome Effekte auf, die man beim jetzigen

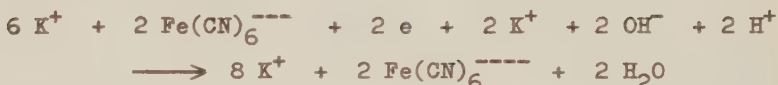
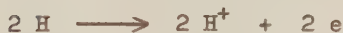
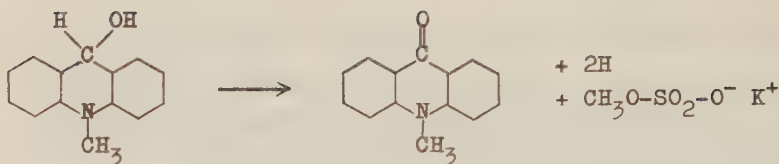
Stand der Erkenntnis oft noch nicht im voraus abschätzen kann.

Ich will hier noch beifügen, dass ich auch die Farbsalze aus N-Methylacridon und Phenylmethyl- α -naphthylamin (VII) und Phenyl- α -naphthylamin (VIII) analysenrein darstellen konnte. Bei diesen Substanzen ist jedoch nicht abgeklärt, ob die Kondensation am Naphthyl- oder am Phenylkern stattfindet. Ich will sie deshalb nicht zu den allgemeinen Betrachtungen verwenden. Es sei hier nur erwähnt, dass das Produkt ohne Methyl-Gruppe (VIII) tiefer farbig ist als das Methyl-Derivat VII. Die Lösung in Eisessig oder Alkohol von VIII ist grünblau, die von VII aber nur rotviolett gefärbt. Also auch da infolge sterischer Hinderung ein hypsochromer Effekt.

Zur Synthese der Acridinfarbstoffe vom Typus des 9-4'-Dimethylaminophenyl-10-methylacridiniumperchlorat habe ich zwei verschiedenartige Wege beschritten. Der erste Weg besteht in einer Kondensation von N-Methylacridon und einem N-substituierten Anilin oder α -Naphthylamin in Phosphoroxychlorid. Dieser Weg geht glatt, liefert gute Ausbeuten und reine, gut kristallisierende Produkte. Nach dieser Methode haben auch K. Gleu und A. Schubert (4) gearbeitet. Beim zweiten Weg bin ich statt vom N-Methylacridon vom N-Methylacridiniummethylsulfat ausgegangen. Diese Methode gibt schlechtere Ausbeuten und weniger reine Produkte.

Für die Darstellung des N-Methylacridons ging ich ebenfalls vom N-Methylacridiniummethylsulfat aus. Ich verwendete eine Vorschrift von H. Rickli (2). Diese Methode besteht in einer Oxydation des Acridiniumsalzes mittels Kaliumferricyanids, das dabei zu Kaliumferrocyanid reduziert wird. Der Mechanismus ist folgender:



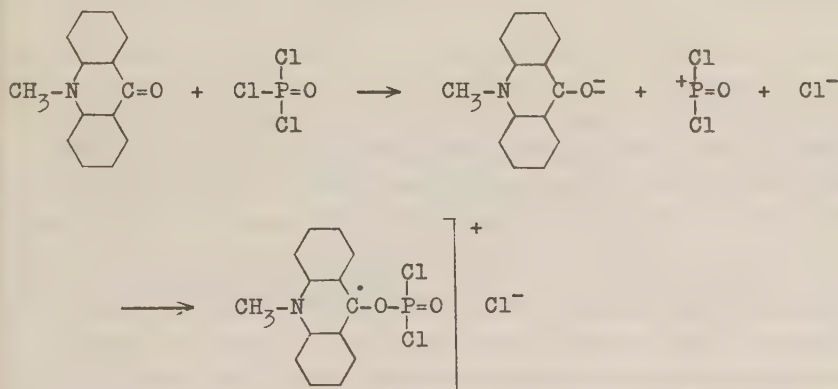


Man arbeitet in wässriger Lösung unter Eiskühlung. Die Oxydation ist nach kurzer Zeit beendet und verläuft fast quantitativ.

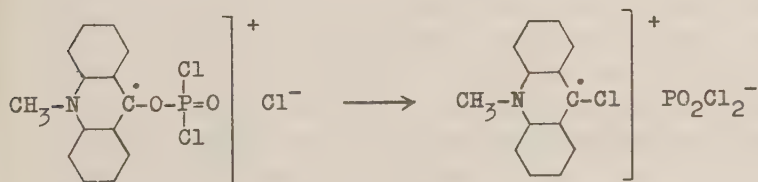
N-Methylacridon kondensierte ich in Phosphoroxychlorid mit den in Tabelle 1 angegebenen Aminen. Ich will hier bemerken, dass es sich nicht um eine eigentliche Kondensation, d.h. um eine Verknüpfung zweier Moleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser, handelt. Es findet auch keine Anlagerung eines Amin-Wasserstoffatoms aus der p-Stellung zur Amino-Gruppe an den Sauerstoff des Methylacridons statt, also ein der Aldol-Kondensation entsprechender Vorgang, wobei in diesem Falle die Carbinolbase entstehen würde. Wohl tritt aus dem Methylacridon ein Atom Sauerstoff aus, doch finden wir dieses nicht in Form von Wasser wieder, sondern es wird gegen ein Atom Chlor des POCl_3 ausgetauscht. Dagegen bildet sich bei der Reaktion freier Chlorwasserstoff, der entweicht.

Die in Tabelle 1 aufgeführten N-substituierten Phenyl- und Naphthylamine sind in p-Stellung leicht substituierbar. Es ist allgemein bekannt, dass diese Körper (und auch entsprechende Phenole) leicht mit diazotierten Anilinen in p-Stellung kuppeln. (In o-Stellung nur, wenn die p-Stellung besetzt ist.) Die elektronenspendende $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe aktiviert das C-Atom in p-Stellung; es wird negativ induziert. Das positive Diazonium-Ion wird an dieses C-Atom, unter gleichzeitiger oder nachträglicher Abspaltung des Protons, gebunden.

Ähnlich verläuft die Reaktion dieser Arylamine in Phosphoroxychlorid mit Acridonen. In Phosphoroxychlorid liegt nicht freies Acridon vor, sondern ein Salz, das sog. Phosphoroxychlorid-Acridon. Das freie Elektronenpaar der ringschliessenden N-CH₃-Gruppe des N-Methylacridons übt auf das Molekül einen Elektronendruck aus. Die C=O-Doppelbindung wird polarisiert, wodurch der Sauerstoff negativ aufgeladen wird. Bei Annäherung dieses negativen Pols an ein POCl₃-Molekül wird eines der nur schwach gebundenen Cl-Atome als Chlor-Ion abgespalten. Das POCl₂⁺-Ion lagert sich nun an die freie Valenz des Sauerstoffs an. Wir können diesen Vorgang in folgender Weise formulieren:

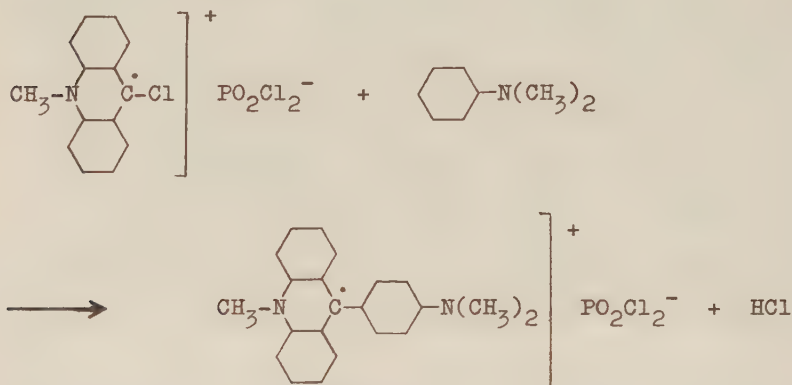


Diese Verbindung ist unbeständig und es findet ein Austausch statt:



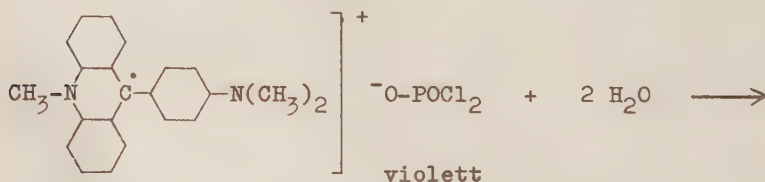
Wie das Diazonium-Ion reagiert auch dieses Kation mit Dimethylanilin. Es findet eine kationoide Substitution statt, indem sich das Carbenium-Atom an das negativ induzierte p-

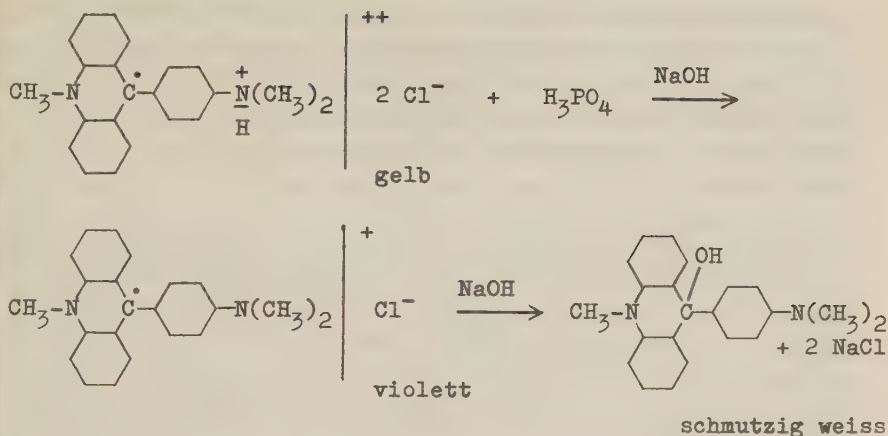
ständige C-Atom des Dimethylanilins anlagert unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.



Der Mechanismus dieser Reaktion gleicht dem der Kupplung eines Diazoniumsalzes oder dem einer Friedel-Crafts - Reaktion auffallend, und wir sprechen deshalb eher von einer Substitution statt von einer Kondensation.

Zur Aufarbeitung wird das Phosphoroxychlorid mit Wasser zersetzt. Dabei bildet sich Phosphorsäure und Salzsäure. Die in diesem Beispiel violett gefärbte Lösung wird gelb infolge Bildung eines zweisäurigen Salzes. Die Dimethyl-amino-Gruppe wird als Auxochrom ausgeschaltet. Mit Natronlauge bildet sich zunächst das violette einsäurige Salz zurück, und bei weiterer Zugabe fällt die Carbinolbase in bräunlich weissen Flocken aus.





Die Carbinolbase ist sehr reaktionsfähig. K. Gleu und A. Schubert benützten dies zur Reinigung des 9-4'-Dimethylaminophenyl-10-methylacridiniumchlorids. Durch Erwärmen der Carbinolbase in Methanol oder Aethanol ohne jeden Zusatz erhielten sie den entsprechenden Aether in kristallisierter Form. Durch einfaches Kochen in verdünnter Salzsäure liess sich der Aether spalten unter Rückbildung des Farbstoffchlorids, welches sie durch Aussalzen mit Kochsalz kristallisiert erhielten.

Bei meinen Versuchen ging ich so vor, dass ich das Methylacridon im Amin löste und dann das Phosphoroxychlorid vorsichtig zugab. Dabei war das Amin etwa in achtfachem, das Phosphoroxychlorid in drei- bis sechsfachem Ueberschuss vorhanden. Die Reaktion verlief bei allen angewandten Aminen glatt, und ich erzielte Ausbeuten zwischen 90 und 97 % d.Th. Einzig das Diäthylanilin scheint etwas schlechter zu reagieren, und ich erhielt das Farbsalz II in rund 80-proz. Ausbeute. In allen Fällen wurde das Reaktionsgemisch $1\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten das Phosphoroxychlorid durch vorsichtiges Zugeben von Wasser unter Eiskühlung zersetzt.

Zur Entfernung des überschüssigenamins habe ich zwei verschiedene Wege beschritten. Im Falle des Dimethyl- und des Diäthylanilins wurde die Reaktionslösung mit NaOH neutralisiert oder schwach alkalisch gemacht und das Amin mit

Wasserdampf übergetrieben. Die weniger gut wasserdampfllüchtigen übrigen Amine der Reihe trennte ich durch Ausschütteln mit Aether ab. Hierbei darf das Reaktionsgemisch nur bis zu einem pH 5-6 neutralisiert werden, da sonst die Gefahr besteht, dass die entstehende Carbinolbase ebenfalls in den Aether geht.

Als Analysenpräparate stellte ich jeweils das Perchlorat dar. Die Perchlorate sind Salze grosser Hydrolysenbeständigkeit, kristallisieren gut, sind schwer löslich, aber doch noch gut aus Alkohol oder Eisessig umzukristallisieren. Ich stellte sie dar, indem ich die Carbinolbase in Eisessig löste. Nach dem Filtrieren gab ich zur klaren, noch heissen Lösung eine solche von Natriumperchlorat in Eisessig. Das Farbstoffperchlorat fiel dann bereits ziemlich rein und meist kristallin aus.

Es ist sehr vorteilhaft, nur reinstes NaClO_4 zu verwenden. In späteren Versuchen verwendete ich ein als "chemisch rein" bezeichnetes Produkt. Das Resultat war eine grössere Menge Asche bei den Verbrennungsanalysen. Nach zweimaligem Umkristallisieren des gleichen Natriumperchlorats aus Wasser unter beträchtlichen Verlusten erhielt ich dann wieder aschefreie Analysensubstanzen.

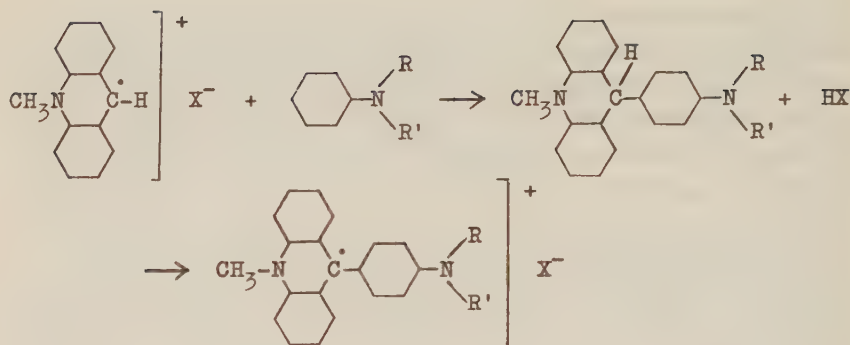
Beim Umkristallisieren der Farbstoffperchlorate aus Eisessig zeigten sich Schwierigkeiten. Fast alle Farbsalze der Tabelle 1 haben die Tendenz, leicht gelbe Diperchlorate zu bilden, auch wenn nur wenig freie Perchlorsäure gegenwärtig ist. Das Diperchlorat entsteht aber nicht nur durch Zugabe von Perchlorsäure zur Farbstofflösung, sondern auch dann, wenn zur Eisessiglösung Natriumperchlorat zugesetzt wird. Durch den Ueberschuss an ClO_4^- -Ionen wird dann das schwerlösliche gelbe Diperchlorat ausgefällt. Ist nun beim Umkristallisieren noch ein kleiner Ueberschuss an Natriumperchlorat vorhanden, so fällt das schwerer lösliche Diperchlorat des Farbstoffes zuerst oder meistens gemeinsam mit dem Monoperchlorat aus. Beim Farbsalz I kann dies leicht durch Zugabe von etwas Na-

triumacetat zur Eisessiglösung verhindert werden. Beim Farbstoff II bildet sich das Diperchlorat leichter, und es sind deshalb grössere Mengen von Natriumacetat erforderlich. Ich kristallisierte diesen Körper deshalb besser aus Aethanol um. Farbsalz III bildet so leicht das zweisäurige Salz, dass man beim Umkristallisieren aus Eisessig sehr viel Natriumacetat benötigt, und dieses fällt dann mit dem Produkt zusammen aus. Es kann also nur noch aus Alkohol umkristallisiert werden. Farbstoff V dagegen bildet in Eisessig kein Diperchlorat mehr. Bei den Farbstoffen II und III beobachtete ich, dass sie auch in analysenreinem Zustand aus Eisessig gemeinsam mit dem Diperchlorat ausfielen, trotzdem die Lösung frei von einem Ueberschuss an Natriumperchlorat oder Perchlorsäure war. Dies deutet darauf hin, dass aus einem Teil des Farbstoffperchlorats sich das Acetat und freie Perchlorsäure bildete, die sich dann mit einem weiteren Teil der Moleküle zum Diperchlorat vereinigte.

Den Farbstoff VI konnte ich leider nicht analysenrein darstellen. Vermutlich entstanden bei der Reaktion schwer abtrennbare Nebenprodukte.

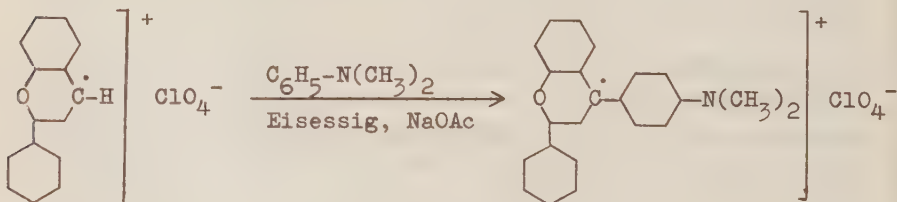
Bei den Farbstoffen VII und VIII steht nicht fest, ob das N-Methylacridon auf der Naphthyl- oder auf der Phenyl-Seite des Amins angreift. Da beide Farbstoffe leicht kristallisierten und ohne Schwierigkeiten analysenrein hergestellt werden konnten, darf angenommen werden, dass nur eine der beiden möglichen isomeren Formen vorliegt. Diese Farbstoffe stellte ich nur her, um den Einfluss der Methyl-Gruppe des Amins auf die Farbe festzustellen. Wir erhalten denn auch einen hypsochromen Effekt, wie bereits früher bemerkt wurde.

Die Farbstoffe I, II, III und V stellte ich auch nach der zweiten Methode, also durch Kondensation von N-Methylacridiniummethylsulfat und den entsprechenden aromatischen Aminen, her. Die Reaktion lässt sich durch folgende Formeln wiedergeben:



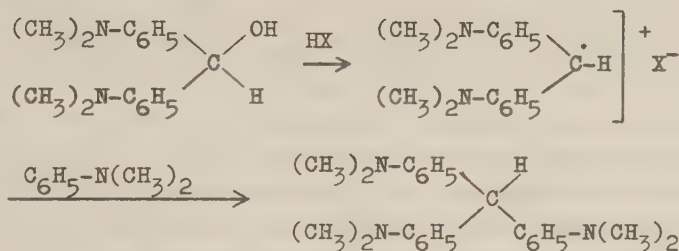
Es findet zunächst Anlagerung des N-Methylacridinium-Ions (hier in der 9-Carbenium-Extremform geschrieben) in p-Stellung zur tertiären Aminogruppe statt, wobei ein Proton vom Benzolring abgespalten wird. Es hat sich also ein Derivat des Dihydroacridins gebildet. Dieses kann als Leukokörper des Acridinfarbstoffes angesprochen werden. Dieses Zwischenprodukt wird aber sehr rasch, vermutlich durch den Sauerstoff der Luft, weiter zum Farbsalz oxydiert. In der Regel gelingt es nicht, den Leukokörper zu isolieren. Nur in einem Fall konnte ich eine kristallisierte Substanz fassen, die sich wie ein Leukokörper verhielt.

Die analoge Reaktion hatten schon vor mehreren Jahren R. Wizinger und A. Luthiger (6) beim Flavyliumperchlorat beobachtet. Dieses gibt mit Dimethylanilin in Eisessig unter Zusatz von wenig Natriumacetat in glatter Reaktion mit guter Ausbeute das tiefblaue 4-p-Dimethylaminophenylflavyliumperchlorat:



Dieses Farbsalz kann auch aus Flavon und Dimethylanilin durch Kondensation in Phosphoroxychlorid dargestellt werden. Die Reaktion verläuft auch mit zahlreichen anderen passiven Komponenten wie Diaryläthylen, Dimethylanimozimtsäure u.a.m.

Beide Beispiele lassen sich auch in einen grösseren Rahmen einordnen. Ganz allgemein geben nämlich Verbindungen, bei denen ein Carbenium-Extremzustand möglich ist, derartige Kondensationsreaktionen. Es sei nur erinnert an die Kondensation von Michlers Hydrol mit Dimethylanilin zur Leukobase des Kristallvioletts:



Diese Stufe erfolgt umso leichter, je stärker elektronenaffin, d.h. je umso weniger basisch das Kation ist. Bei sehr stark basischen Kationen, z.B. beim N-Methylpyridinium-Ion, verläuft sie sehr langsam oder bleibt praktisch aus. Ist der entstehende Leukokörper nur schwach basisch, so ist er luftbeständig und daher leicht isolierbar. Zur Ueberführung in das Farbsalz bedarf es eines sauren Oxydationsmittels. Bei stark basischen Leukokörpern aber erfolgt leicht Autoxydation. Steigern des basischen Charakters erschwert also die erste Stufe, begünstigt aber die zweite. Wir haben es mit einer typischen Maximum-Minimum-Aufgabe zu tun. Im Falle des Flavylumperchlorats ist die Tendenz zur Kondensation noch hinreichend vorhanden und die Autoxydierbarkeit des Leukokörpers schon gut entwickelt. Bei unserem stärker basischen N-Methylacridiniumsalz liegen die Verhältnisse weit weniger günstig.

Das für die Kondensation benötigte N-Methylacridiniummethylsulfat stand mir in reiner Form zur Verfügung. Es wird dargestellt durch Methylierung von Acridin (Acridin rein, Gesellschaft für Teerdestillation Duisburg-Meiderich) mittels Dimethylsulfat.

Mit Dimethylanilin führte ich die Reaktion in Acetanhydrid, Pyridin und Aethanol durch. Ich erhitzte die Komponenten zuerst in Acetanhydrid auf dem Wasserbad oder am Rückfluss. Die anfänglich braune Lösung wurde rasch blauviolett. Aber bereits nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad entstanden grössere Mengen teeriger Nebenprodukte, die dann nur noch schwer vom Farbsalz zu trennen waren. Bei noch längerem Erhitzen sank die Ausbeute rapid, und ich erhielt schliesslich nur noch braunen Teer. Ein besseres Resultat erzielte ich durch längeres Stehenlassen an der Luft, nachdem ich zuvor die Lösung in Acetanhydrid für kurze Zeit (1-2 Min.) zum Sieden erhitzte. Ich erhielt so eine Ausbeute an mässig reinem Rohprodukt von 52 % d.Th.. Im Falle des Diäthylanilins erhielt ich bei gleicher Arbeitsweise nur 22 % d.Th.. Das Diäthylanilin reagierte also sowohl mit dem N-Methylacridiniumsalz, wie auch mit dem N-Methylacridon wesentlich schlechter als das Dimethylanilin.

Bei der Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel erhitzte ich Dimethylanilin und Methylacridiniummethylsulfat etwa 7 Std. am Rückfluss, wobei auch hier die zuerst braune Lösung rasch violette Farbe annahm. Das Reaktionsgemisch liess ich dann noch einen Tag an der Luft stehen. In der Lösung fanden sich dann einige wenige, bräunlich gefärbte, kleine Kristalle, die ich durch Filtrieren isolierte. Die Kristalle lösten sich schwer in Alkohol, etwas besser in Eisessig mit schwach rotvioletter Farbe. Die Lösung in Eisessig färbte sich beim Erwärmen tief blauviolett. Bei Zugabe von etwas Bleidioxyd zum Eisessig lösten sich die Kristalle schon in der Kälte gut mit violetter Farbe. Dieses Verhalten lässt darauf schliessen, dass es sich bei dieser Verbindung um die oben erwähnte Leukobase gehandelt hat. Für eine Analyse

reichte mir leider die Substanz nicht aus.

Nach Entfernung des Pyridins und überschüssigen Dimethylanilins aus der Reaktionslösung mittels Wasserdampfes und Verarbeitung des Rückstandes auf Perchlorat, erhielt ich dieses in einer Ausbeute von nur 25 % d.Th..

Ich machte auch Versuche mit Alkohol als Lösungsmittel. So erhielt ich die besten Resultate bei dieser Methode. Ich liess Dimethylanilin und Methylacridiniummethylsulfat, gelöst in Aethanol, ohne vorheriges Erwärmen 30 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Den Kolben verschloss ich nur lose mit einem Wattebausch und schüttelte von Zeit zu Zeit um. Auf diese Weise erhielt ich ein Farbstoffperchlorat mit nur wenig teerigem Nebenprodukt und der relativ guten Ausbeute von 67 % d.Th..

Um zu prüfen, ob die Reaktion in Alkohol beim Erwärmen ebenfalls zu teerigen Nebenprodukten führe, erhitzte ich eine methanolische Lösung der Komponenten am Rückfluss während vier Stunden. Die Ausbeute erreichte in diesem Falle 32 % d.Th.. Bei längerem Kochen und besonders bei Anwendung von Aethanol an Stelle des Methanols nahm auch hier die Bildung von Nebenprodukten zu, während die Ausbeuten an Farbstoff zurück gingen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der milde wirkende Alkohol ohne Anwendung erhöhter Temperatur bei dieser Reaktion die besten Resultate liefert. Dieses Verfahren wendete ich noch an zur Darstellung der Farbstoffe II mit 28 %, III mit 36 % und V mit 51 % d.Th..

Nach der ersten Methode über das Methylacridon stellte ich ausser den Perchloraten auch die Chloride der Farbstoffe I - V dar, um ihre färberischen Eigenschaften prüfen zu können. Ich ging dabei so vor, dass ich die nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Substanz, also die Carbinolbase, in Eisessig, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure,

löste. Die klare Lösung versetzte ich dann mit gesättigter Kochsalzlösung, verdünnte mit Wasser auf etwa das vierfache der ursprünglichen Eisessiglösung und salzte dann den Farbstoff mit weiterer gesättigter wässriger Kochsalzlösung aus. Durch Umlösen aus Alkohol erhielt ich die Chloride der Farbstoffe einigermaßen rein.

Ich färbte auf Seide und in einigen Fällen auch auf tanierte Baumwolle nach der üblichen Färbvorschrift für basische Farbstoffe. Bei Gegenwart von 2-3 % Essigsäure wird die Färbung zwar sehr egal, der Farbstoff zieht aber nicht vollständig auf die Faser auf, auch nach Zugabe von Glaubersalz nicht. Ohne Säurezusatz dagegen werden die Ausfärbungen zu unegal, da nun der Farbstoff sehr rasch und vollständig aufzieht. Um egale, 1-prozentige Ausfärbungen zu erhalten, löste ich die berechnete Farbstoffmenge (bezogen auf das Fasergewicht) in etwa 10 ccm Wasser. Diese Lösung gab ich dann in kleinen Portionen zur kalten Flotte (1:40). Der Farbstoff zog jeweils nach einigen Minuten vollständig auf. Nachdem etwa die Hälfte der Farbstofflösung zugesetzt war, verlangsamte sich der Färbvorgang und die restliche Lösung konnte bei gleichzeitiger Erwärmung der Flotte auf etwa 80-90° zugesetzt werden.

Die Intensitäten der Ausfärbungen sind geringer wie die bei handelsüblichen Triphenylmethanfarbstoffen und die Lichtechtheiten auf Seide und tannierter Baumwolle sind in allen Fällen schlecht.

An dieser Stelle möchte ich noch bemerken, dass ich auch versuchte, die entsprechenden Xanthylum- und Thioxanthylum-salze aus Xanthon und Thioxanthon darzustellen. Alle Versuche verliefen jedoch negativ. Ich wendete als Reaktionsmittel Phosphoroxychlorid allein oder mit Zusatz von Phosphorpentachlorid oder wasserfreiem Chlorzink an. Dimethylanilin ergab mit Xanthon wenig intensiv blau bis grün, mit Thioxanthon stets grün gefärbte Phosphoroxychlorid-Lösungen. Beim Zersetzen des Phosphoroxychlorids mit Wasser oder Methanol wurden die Lösungen

gelb, vermutlich auch hier durch Bildung zweisäuriger Salze. Zur Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins wendete ich die Wasserdampfdestillation oder das Ausschütteln mit Aether an. Der nach der Wasserdampfdestillation verbleibende braune Rückstand löste sich in Eisessig oder Alkohol mit blauer oder blaugrüner Farbe, wenn Xanthon zur Reaktion gebracht wurde. Im Falle des Thioxanthonen waren die Lösungen grün gefärbt. Die Intensität der Färbung war in beiden Fällen meist gering und ging zurück beim Stehen. Dasselbe war auch bei der schwach salzsauren wässrigen Schicht beim Ausäthern zu beobachten, die ausserdem nach der Entfernung des Aethers eine milchige Trübung zeigte. Beim Verdünnen der Lösung in Eisessig oder Alkohol mit Wasser zeigte sich diese Trübung ebenfalls. Später fiel dann ein weisser, feiner Niederschlag aus, der sich als Xanthon, bzw. als Thioxanthon entpuppte, und die Lösungen wurden entfärbt. Diese Thioxanthylum- und Xanthylumsalze scheinen sich also in Gegenwart von Wasser zu zersetzen. Im Falle des Xanthonen versuchte ich deshalb auch, die Lösung der Carbinolbase in Eisessig, nach Zusatz von Natriumperchlorat, am Vakuum auf dem Wasserbad zu konzentrieren. Ich erhielt dabei aber nur eine sirupöse, blaugrüne Flüssigkeit, die nicht kristallisierte. Mit Aether bildete sich eine teerige Schmiere, die aber auch nach längerem Stehen oder Reiben mit einem Glasstab nicht pulverig wurde. Auch dieses Produkt hellte sich nach einiger Zeit auf.

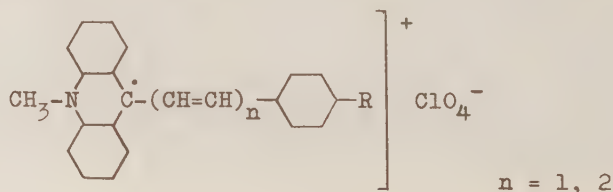
Statt von Xanthon, versuchte ich auch von Xanthidrol auszugehen. Ich brachte dieses mit Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure zur Reaktion. In der Kälte nach längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildete sich eine gelborange gefärbte Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser grünblau wurde. Diese wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es blieb ein bläulich gefärbtes weisses Pulver zurück. Dieses war in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich und die Lösungen farblos bis höchstens schwach bläulich. In heissem Eisessig dagegen war diese Substanz mit tief blauer Farbe

löslich. Konz. Salzsäure löste spielend unter Gelbfärbung. Auch hier verliert die Farbe der Eisessiglösung an Intensität beim Stehen, besonders rasch bei Anwesenheit von Wasser oder Alkohol. Auch bei diesen Versuchen gelang es mir nicht, den Farbstoff als Perchlorat zu fassen. Bei der weissen Substanz dürfte es sich um die Farbbase handeln. Bei Zugabe von Bleidioxyd zur Eisessiglösung wurde die Intensität der Färbung nicht gesteigert, sondern es trat Entfärbung ein, was nicht für den Leukokörper spricht.

Aus diesen Versuchen darf geschlossen werden, dass sich sowohl aus Xanthon und Thioxanthon, als auch aus Xanthrydrol die entsprechenden Farbsalze nach der angegebenen Methode bilden, jedoch nicht beständig sind und beim Aufarbeiten wieder in die Komponenten zerfallen.

Es wäre jedoch wünschenswert, wenn gelegentlich die Darstellung dieser fartheoretisch recht interessanten 9-4'-Dimethylaminophenyl-Derivate des Xanthylium-, bzw. Thioxanthyliumsalzes, eventuell unter schonenderen Bedingungen, gelingen würde.

Die bisher besprochenen Farbsalze sind solche, bei denen ein Benzol- oder Naphthalinkern direkt mit dem Acridiniumrest in 9-Stellung verbunden ist. Durch Vergrösserung der Zahl der konjugierten Doppelbindungen zwischen Auxochrom und Chromophor wird bekanntlich ganz allgemein ein bathochromer Effekt erzeugt, dessen Grösse bei unsymmetrisch gebauten Farbstoffen aber von Fall zu Fall innerhalb weiter Grenzen variierte. Um die Grösse des "Vinylensprungs" bei Acridinfarbstoffen untersuchen zu können, stellte ich solche Verbindungen her, die zwischen dem Phenyl- und dem Acridinrest eine oder zwei -CH=CH-Gruppen besitzen. Es sind dies also Farbstoffe folgenden Typs:



Diese Farbstoffgruppe erhielt ich durch Kondensation von 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat und verschiedenen Aldehyden, die sich vom Benzaldehyd, bzw. vom Zimtaldehyd ableiten. Die einzelnen Vertreter sind in Tabelle 2, die auch noch einige verwandte Verbindungen enthält, zu finden (s. Seite 38 u.f.)

Das für die Synthese dieser Farbsalze benötigte Dimethylacridiniumsalz kann auf zwei Wegen erhalten werden. Das eine Verfahren besteht in der Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf N-Methylacridon. Diese Methode hat den Nachteil, dass nur in Ansätzen von wenigen Gramms gearbeitet werden kann und Ausbeuten von höchstens etwa 40 % erhalten werden (H. Rikli (2)). Ich wählte deshalb den zweiten Weg, der über das 9-Methylacridin führt. Dieses kann dann mit Dimethylsulfat leicht in das entsprechende Salz übergeführt werden.

Das 9-Methylacridin wurde zuerst durch O. Fischer und E. Besthorn (7) durch Erhitzen von Diphenylamin mit Eisessig und Chlorzink hergestellt. Denselben Weg beschritten später Bernthsen, W. Koenigs und O. Blum (8). Ausser dem 9-Methylacridin bildet sich bei dieser Reaktion ein Nebenprodukt, das Ottilie Blum als Molekülverbindung zwischen einem Molekül Methylacridin und einem Molekül Diphenylamin identifizierte. Diese Molekülverbindung lässt sich spalten, indem zur alkoholischen Lösung derselben Weinsäure gegeben wird. Das Tartrat des Methylacridins fällt aus, während das Diphenylamin in Lösung bleibt. Dieses Verfahren zur Einigung des 9-Methylacridins hatte bereits vorher W. Koenigs angewendet, ohne zu wissen, dass eine Molekülverbindung vorliegt. H. Rikli (2) verbesserte das Herstellungsverfahren dadurch, dass er vom N-Acetyldiphenylamin anstatt von Diphenylamin ausging und erhielt so eine Ausbeute von 22 % d.Th., bezogen auf Acetyldiphenylamin. Arbeitete er dagegen nach der Methode von W. Koenigs, so erhielt er nur eine Ausbeute von 6-9 %, bezogen auf Diphenylamin.

H. Rikli erhitzte ein Gemisch von Acetyldiphenylamin, Eisessig und Chlorzink im Verhältnis 1:1:2 in einem Rundkolben

mit aufgesetztem Rückflusskühler 25 Std. im Luftbad zum Sieden. Er kochte dann die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure aus, filtrierte die Lösung und fällte mit Ammoniak das Methylacridin zusammen mit der Molekülverbindung aus. Durch Lösen des Niederschlages in Alkohol und Zugabe von Weinsäure erhielt er das Tartrat als gelben, kristallinen Niederschlag. Das reine 9-Methylacridin gewann Rikli durch Versetzen der wässrigen Lösung des Tartrats mit Soda.

Es gelang mir durch einen kleinen Kunstgriff, die Methode von Rikli weiter zu verbessern. Die Kondensation führte ich zuerst in einem sogenannten Schmidt-Kolben aus. Der Schmidt-Kolben ist eine sehr zweckmässige Erfindung von Robert Emanuel Schmidt, dem Altmeister auf dem Anthrachinongebiet. Mit Hilfe dieses Kolbens ist es möglich, eine Reaktion bei konstanter Temperatur durchzuführen, ohne das lästige Oelbad benützen zu müssen. An dem Hals eines Weithalsrundkolbens ist seitlich ein Steigrohr angeschmolzen, das für die Heizsubstanz als Rückflusskühler dient. In den Kolben bringt man eine genügend grosse Menge einer Substanz, deren Siedepunkt rund 20° über der Temperatur liegt, die im Reaktionsgefäss sich einstellen soll. Als Reaktionsgefäss dient ein weites Kochglas, das durch einen Kork oder besser durch Asbestpappe im Kolbenhals festgehalten wird. Bei niedrig siedenden Heizflüssigkeiten empfiehlt es sich, das Steigrohr mit einem Kühler zu versehen. Bei hoch siedenden Substanzen wirkt das Steigrohr allein als Rückflusskühler. So bleibt die Temperatur beliebig lange einigermaßen konstant, man kann die Reaktion dauernd beobachten und nach Beendigung derselben braucht das Reaktionsgefäss nicht wie beim Arbeiten mit dem Oelbad besonders gereinigt werden.

In meinem Fall benützte ich als Heizsubstanz β -Methylnaphthalin (Sdp. 241°). Ich arbeitete mit dem gleichen Verhältnis der Reaktionsteilnehmer wie H. Rikli, jedoch ohne Rückflusskühler auf dem Reaktionsgefäss. Im Reaktionsgefäss stellte sich eine Temperatur von $220-230^{\circ}$ ein, wenn dasselbe ganz

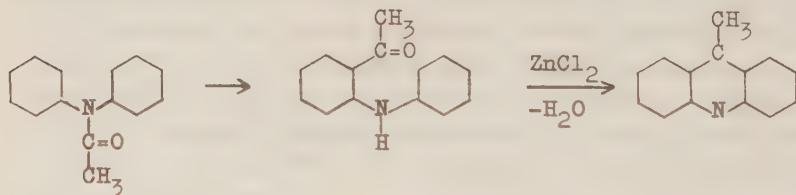
vom Dampf umspült war. Erhitzte man so, dass nur der untere Teil des Reaktionsgefäßes vom Dampf umgeben war, so erhielt man Temperaturen von 200-220°. Je nach der eingehaltenen Temperatur verdampfte der Eisessig mehr oder weniger rasch. Die gesamte Reaktionsdauer beträgt rund 24 Std.. Ich stellte nun fest, dass die Ausbeute am besten war, wenn der Eisessig nach etwa 18 Std. verdampft war; sie betrug dann ca. 47 %, bezogen auf Acetyldiphenylamin. Wurde das Reaktionsgemisch so stark erhitzt, dass sich der Eisessig nach wenigen Stunden verflüchtigt hatte, so wurde die Ausbeute schlechter. Die Schmelze war dann auch in der Hitze sehr zähflüssig und bestand dann wohl zur Hauptsache aus Zersetzungsprodukten. Ebenfalls sank die Ausbeute, wenn der Eisessig zu langsam entwich und am Ende der Reaktionszeit geruchlich noch nachweisbar war. In diesen beiden Fällen war die Ausbeute auf etwa 30 % gesunken.

Da der Schmidt-Kolben nur kleinere Ansätze zulässt, ging ich ebenfalls zum Luftbad über. Ich konnte so 160 g Acetyldiphenylamin in einem 500 ccm fassenden Schliffkolben zur Reaktion bringen. Ein gewöhnlicher Rückflusskühler wurde als Luftkühler verwendet. Die Luftbadtemperatur wurde während 24 Std. auf 230° gehalten. Nach etwa 4 Std. wurde die Verbindung des Kühlers mit dem Kolben etwas gelöst, so dass der Eisessigdampf teilweise entweichen konnte, teilweise aber im Kühler kondensierte und in das Reaktionsgefäß zurück floss. Nach weiteren 14 Std. entfernte ich den Kühler ganz und erhitzte noch 4-6 Std.. Die weitere Verarbeitung geschah im wesentlichen wie bei H. Rikli. Auf diese Weise erzielte ich eine Ausbeute an 9-Methylacridin von 56,5 % d.Th., bezogen auf Acetyldiphenylamin, gegenüber einer solchen von 22 %, wie sie H. Rikli erhielt.

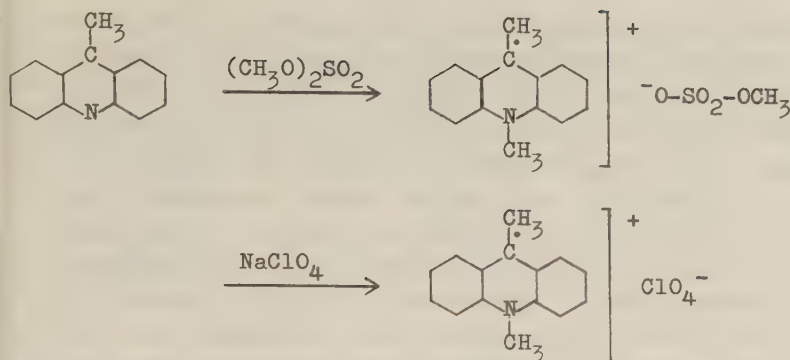
Das Auskochen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure gestaltete sich äusserst langwierig und lästig. So benötigte ich bei einem Ansatz von 160 g Acetyldiphenylamin insgesamt 12-13 l 6-proz. Schwefelsäure. Die teerigen Bestandteile, die teils am Boden und an der Wand des Becherglases haften, teils auf der Oberfläche schwimmen oder als Emulsion in der Lösung verteilt sind, verstopfen die Poren des Filters. Dieses wird

auch durch die heisse, schwefelsaure Lösung angegriffen. Es empfiehlt sich deshalb, das Gefäss mit dem Filtrat öfters zu wechseln, damit beim Reißen des Filters nicht die Gesamtmenge der bereits filtrierte Lösung verunreinigt wird. Durch zweitweiliges Rühren muss auch ein Ansammeln des Teeres am Boden des Becherglases vermieden werden. Oertliche Ueberhitzung und Springen des Glases wären die Folgen. Beim Kochen entweicht mit dem Dampf stets etwas Methylacridin. Dieses erzeugt auf der Haut, besonders an den Augenlidern, Nasenflügeln und Mundwinkeln einen brennenden Reiz. Das Dimethylacridiniumsalz, wie auch das N-Methylacridiniumsalz haben diese Wirkung nicht, dagegen reizen sie zum Niessen, besonders stark das Chlorid. Bei grösseren Dosen bewirken die Salze beim Einatmen ein beklemmendes Gefühl in der Brust und starke Rötung des Gesichts, während das Niessen erst viel später einsetzt oder auch ausbleibt. Die durch das Salz hervorgerufenen Symptome klingen nach kurzer Zeit ab, die durch das Methylacridin bewirkte Hautreizung bleibt dagegen mehrer Stunden erhalten.

Der Mechanismus der Reaktion ist nicht restlos aufgeklärt. Wahrscheinlich findet zunächst eine Umlagerung im Sinne einer Fries'schen Verschiebung statt, worauf sich dann der Ringschluss unter Wasserabspaltung vollzieht:



Durch Erwärmen des 9-Methylacridins mit Dimethylsulfat in Benzol erhielt ich das Dimethylacridiniummethylsulfat in gelben Kristallen in einer Ausbeute von 80,5 %. Durch Zugabe der berechneten Menge von Natriumperchlorat zu einer Lösung des Methylsulfats in Methanol liess sich das Perchlorat in 95-proz. Ausbeute gewinnen.

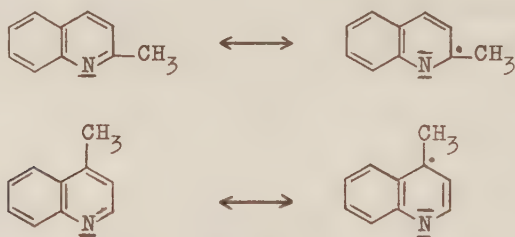


Beim Umkristallisieren des Methylsulfats, besonders wenn Aethanol statt Methanol verwendet wird, findet in geringem Masse Zersetzung statt. Bei längerem Kochen können sogar erhebliche Verluste eintreten. Man beobachtete zunächst Grün-, dann Braunfärbung der Lösung. Aehnliche Erscheinungen sind schon verschiedentlich bei solchen Methylcarbeniumsalzen beobachtet worden, denen mässig stark basische Aethylene zugrunde liegen, so z.B. beim 2-Methylbenzopyryliumsalz.

Mit Dimethylacridiniummethylsulfat kondensierte ich folgende Aldehyde: Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Anisaldehyd, p-Methoxyzimtaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Dimethylaminozimtaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Piperonal, Vanillin, Furfurol. Ausserdem stellte ich auch das Kondensationsprodukt aus Dimethylacridiniumsalz und p-Nitrosodimethylanilin dar.

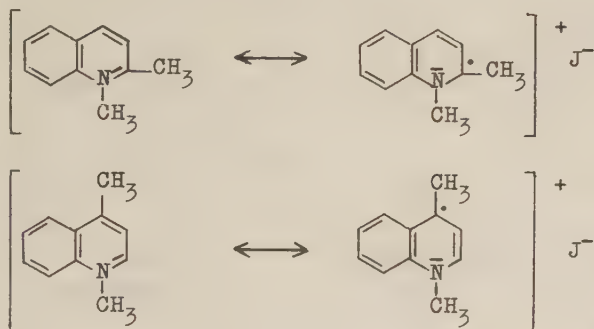
Bis in die neueste Zeit wird immer wieder die Auffassung vertreten, dass α - oder γ -ständige Methylgruppen in Pyridinium- oder Chinoliniumsalzen deswegen so leicht Kondensationsreaktionen eingehen, weil sie unter dem Einfluss der C=N-Doppelbindung stehen. Es ist schon in einer grösseren Zahl von Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis darauf hingewiesen worden, dass diese Auffassung der Korrektur bedarf. Obwohl wir auf dieses Problem weiter unten noch einmal zurückkommen müssen, sei die neuere Theorie auch an dieser Stelle präzisiert, und zwar am Beispiel des Chinaldins und Lepidins.

Im Chinaldin und Lepidin und ebenso in den α - und γ -Picolinen bewirkt die Azomethingruppe eine gewisse Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und ähnlichem, aber die Reaktionsfähigkeit dieser Methylgruppen ist ganz wesentlich schwächer ausgeprägt als in den N-Alkyl-chinolinium- und lepidiniumsalzen. Dass überhaupt eine gewisse Reaktionsfähigkeit vorhanden ist, rührt daher, dass der Stickstoff, welcher stärker elektronenaffin ist als der Kohlenstoff, die Doppelbindungselektronen stärker beansprucht als dieser. Dadurch tritt am Kohlenstoff ein gewisser Elektronenmangel auf, das C-Atom wird selbst zum Elektronensauger und damit zur azidifizierenden Gruppe und dies hat die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe zur Folge. An die analoge Wirkung anderer azidifizierender Gruppen, wie $-\text{CO}$, $-\text{NO}_2$ usw. braucht wohl nicht näher erinnert zu werden. Wir können den Sachverhalt in der Elektronenformulierung symbolisieren und sagen, es liegt eine Mesomerie zwischen einer Azomethin-Grenzform und einer Carbenium-Azeniat-Grenzform vor, wobei das Molekül im unangeregten Grundzustand dem Azomethin-Zustand unvergleichlich näher ist als dem Carbenium-Azeniat-Zustand:



Bei der Addition von Halogenalkyl und ähnlichem wird der elektronegative Rest als Anion, z.B. J^- , abgespalten, während das positive Alkyl-Ion, also ein Carbenium-Ion, vom Stickstoff abgefangen wird, indem es sich an dessen unbesetztes Elektronenpaar addiert und damit ein Elektronenoktett erhält. Der Vorgang besteht aber nicht einfach darin, dass diese unbesetzten Elektronen abgesättigt werden, sondern die Doppel-

bindungselektronen werden jetzt stärker zum Stickstoff herüber gezogen. Dies bedeutet, dass der mesomere Zwischenzustand zwischen der Immoniumsalzform (nicht Ammonium- !) und der Aminocarbeniumsalzform der letzteren etwas näher steht als im Chinaldin und Lepidin selbst.



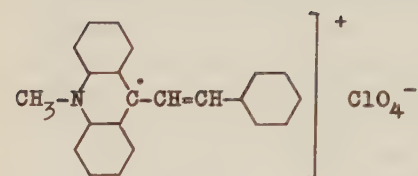
Durch diese stärkere Annäherung an den Carbeniumzustand wird die azidifizierende Wirkung des Kohlenstoffs und damit die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe verstärkt. Nun gelingen Kondensationen mit aromatischen Aldehyden, mit Orthoameisenester u.a.m. schon unter sehr viel gelinderen Bedingungen. Es genügt in der Regel Erhitzen in Acetanhydrid oder ein Gemisch von Acetanhydrid mit Pyridin oder anderen Säure bindenden Mitteln.

Der Mechanismus dieser Kondensationsreaktionen braucht an dieser Stelle wohl nicht näher besprochen zu werden. Sie entspricht im Wesentlichen der Aldolkondensation oder den Kondensationsreaktionen des Nitromethans, Acetons, Acetessigesters usw.. Man durfte annehmen, dass ganz analog bei den Additionsprodukten von Halogenalkyl oder Dimethylsulfat am 9-Methylacridin die Reaktionsfähigkeit der 9-, d.h. der γ -ständigen Methylgruppe grösser sein würde als im 9-Methylacridin selbst. Tatsächlich verliefen die Kondensationsreaktionen mit Aldehyden im Wesentlichen in der vorhergesehenen Weise. In einzelnen Fällen traten Komplikationen auf. In der folgenden Tabelle 2 sind die von mir in analysenreinem Zustand erhaltenen Produkte zusammengestellt. Absorptionsmaximum und Lösungsfarbe, wenn nicht anders bemerkt, in Eisessig.

Tabelle 2

Absorptionsmaximum in mμ

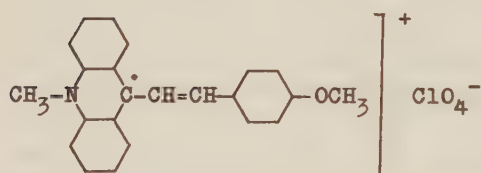
Lösungsfarbe



IX

444

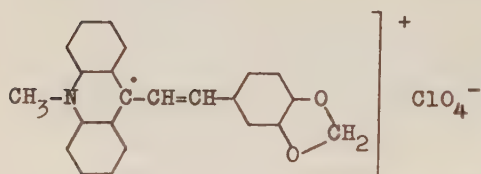
gelborange



X

478

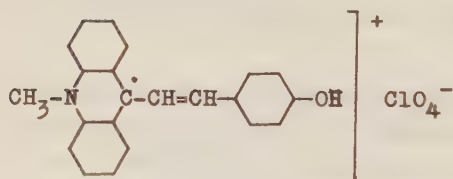
rotorange



XI

486

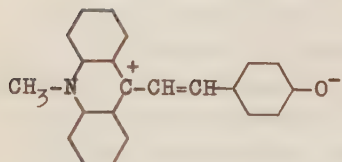
rotorange



XII

500

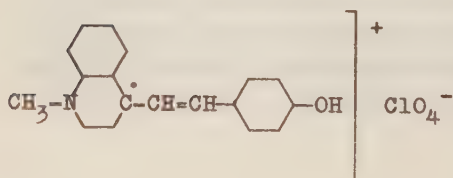
rotorange



XIIa

582-84 (CHCl₃)

kobaltblau "

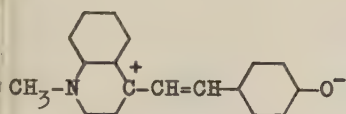


XIIb

432-34

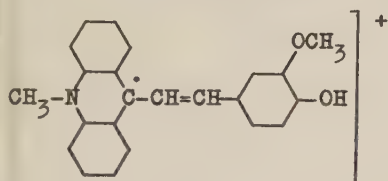
gelb

Absorptionsmaximum in mμ
Lösungsfarbe



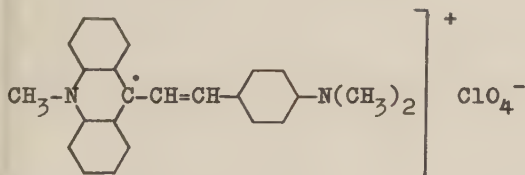
XIIIc

670 u. 620 (CHCl₃)
grünst. blau "



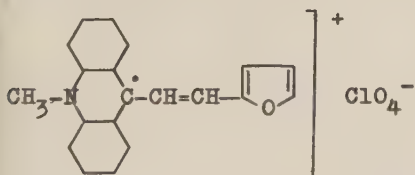
XIII

508-10
blutrot



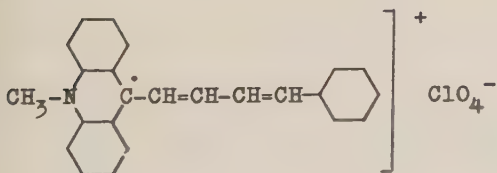
XIV

650
kobaltblau



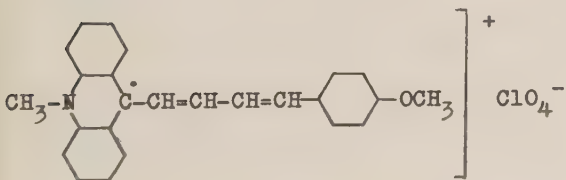
XV

482-84
bräunl. orange



XVI

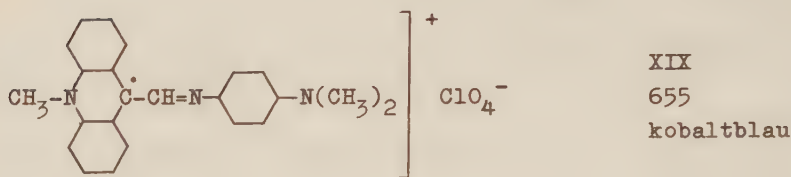
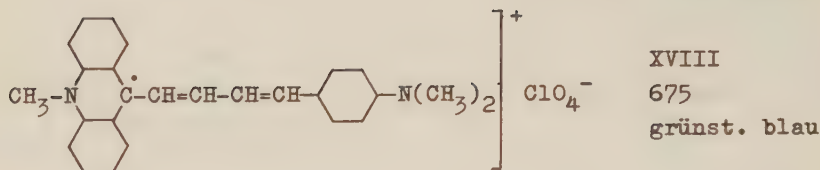
478
rotorange



XVII

520
blutrot

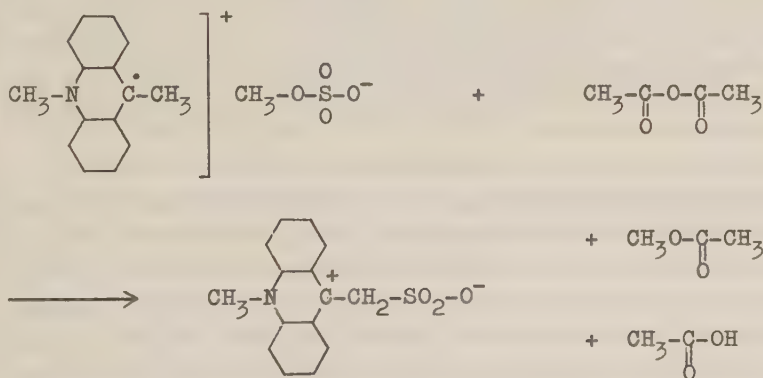
Absorptionsmaximum in mμ
Lösungsfarbe



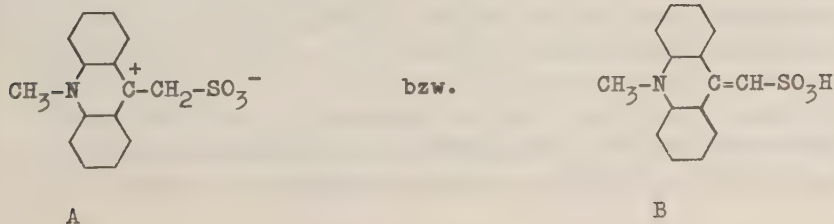
Die in Tabelle 2 aufgeführten Farbstoffe wurden durch Kondensation der Komponenten in heissem Acetanhydrid gewonnen. Hierbei erwies es sich als vorteilhaft, folgendermassen vorzugehen: Zunächst wurde der Aldehyd in Acetanhydrid gelöst. Diese Lösung wurde dann bis nahe an den Siedepunkt des Anhydrids (120-130°) erwärmt, worauf das Dimethylacridinium-methylsulfat in Portionen innerhalb von etwa 2 Minuten zugesetzt wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Lösung noch während 20-30 Minuten auf dem Wasserbad weiter erhitzt.

Die Notwendigkeit, das Dimethylacridiniumsalz erst hinterher portionenweise zur heissen Lösung des Aldehyds in Acetanhydrid zuzufügen, ergab sich aus der Tatsache, dass das Acridiniumsalz beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid rasch in ein gelbes, schwerlösliches Produkt übergeht. Um dessen Bildung zu erschweren, muss der Aldehyd auch stets im Ueberschuss vorhanden sein, damit die Kondensation eintritt, bevor sich die gelbe Verbindung in grösseren Mengen bildet. Völlig liess sich das Entstehen dieses gelben Nebenproduktes nicht verhindern. Bei rasch kondensierenden Aldehyden war verständlicherweise seine Menge geringer als bei langsam kondensierenden.

Die Konstitution dieses Nebenproduktes erschien zunächst recht undurchsichtig, bis uns schliesslich doch die Aufklärung gelang. Die Substanz ist unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Wasser. Ueberraschenderweise löst sie sich aber leicht in verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe und auch in Ammoniak und Natronlauge. Letztere Lösungen sind nahezu farblos mit schwach gelblichem Stich. Die Verbindung muss also einerseits den Charakter einer Säure besitzen, andererseits aber auch eine schwach basische Stelle aufweisen, da sie Mineralsäuren zu binden vermag. Entscheidend für die Deutung der Konstitution war der Befund, dass die Verbindung Schwefel enthält. Dieser musste aus dem Methylsulfat-Ion stammen. Es erschien denkbar, dass folgende Kondensation unter dem Einfluss des Acetanhydrids vor sich gegangen sein könnte:

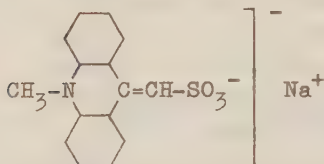


Demnach würde das betainartige innere Salz der 9-Methyl-10-methylen-dihydroacridin- ω -sulfosäure oder aber diese selbst vorliegen:

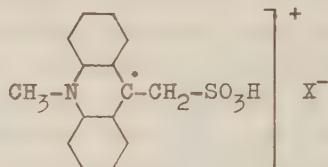


Formel A symbolisiert die Carbenium-Extremform. Im unangeregten Grundzustand haben wir es mit einer Mesomerie zwischen Carbenium- und o-chinoidem Acridiniumzustand zu tun.

In den fast farblosen alkalischen Lösungen sind Salze der Konstitution C, in den gelben Lösungen der Mineralsäuren Sulfoacridiniumsalze der Formel D enthalten:



C



D

Da die Salze der Formel C mit Aethylensulfonat-Struktur farblos sind, muss man annehmen, dass auch eine Aethylensulfosäure B nahezu farblos ist. Dagegen ist Struktur A sehr wahrscheinlicher, denn die gelbe Farbe spricht für Acridiniumsalz-Struktur wie in D. Die Analyse brachte die Bestätigung unserer Vermutung. Die Werte für C, H, N, S lassen keinen Zweifel übrig, dass eine Sulfosäure vorliegt, und zwar in Form eines Monohydrats. Dass Sulfosäuren von Betain-Struktur mit Wasser kristallisieren ist nichts aussergewöhnliches. Es sei hier nur an die Sulfanilsäure erinnert, die mit 2 Mol Wasser kristallisiert. Es dürfte reizvoll sein gelegentlich zu untersuchen, ob diese Methode der Darstellung von ω -Sulfosäuren sich auch auf andere Methylcarbenium-methylsulfate übertragen lässt.

An Stelle des Methylsulfats kann zur Kondensation mit Aldehyden auch das Dimethylacridiniumperchlorat verwendet werden. Die Komplikation mit dem gelben Nebenprodukt fällt dann dahin. Das Perchlorat hat jedoch den Nachteil, auch in heissem Acetanhydrid ziemlich schwer löslich zu sein. Will man nicht mit grösseren Mengen von Anhydrid arbeiten, so geht das Perchlorat erst im Verlaufe der Reaktion in Lösung. Das schliesst aber die Gefahr in sich, dass das Kondensationsprodukt, in

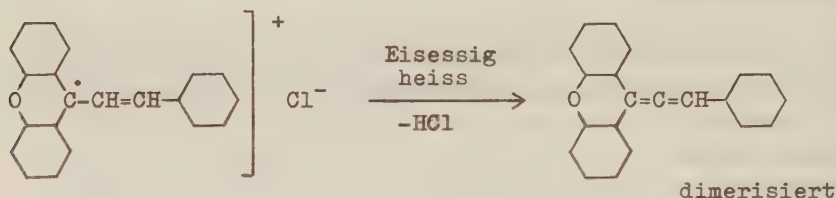
diesem Falle ebenfalls ein schwerlösliches Perchlorat, mit unverbrauchtem Ausgangsmaterial durchsetzt ist. Aus diesem Grunde verwendete ich nur im Falle des p-Methoxyzimaldehyds das Perchlorat.

Nach beendigter Kondensation wurde Aether zur Lösung gegeben, oder umgekehrt das Reaktionsgemisch in Aether gegossen. Das eine Mal eignete sich dieses, das andere Mal jenes Verfahren besser, um ein kristallines oder wenigstens pulveriges Rohprodukt zu fassen, das dann auf der Nutsche leicht mit weiterem Aether vom überschüssigen Aldehyd und Anhydrid befreit werden konnte. In anderen Fällen gelang dies nicht, so dass das teerig ausfallende Rohprodukt, also das Methylsulfat des Farbstoffes, zwei bis drei Mal mit jeweils frischem Aether verrieben werden musste. Das rohe Farbsalz wurde dann in heissem Eisessig oder Alkohol gelöst. Das ungelöste gelbe Nebenprodukt liess sich durch Filtrieren dieser Lösung leicht abtrennen und aus dem noch heissen Filtrat konnte das Perchlorat des Farbstoffes nach Zugabe von Natriumperchlorat meist in kristalliner Form erhalten werden.

Das Umkristallisieren verschiedener Farbstoffe gestaltete sich oft ziemlich schwierig. Um gut kristallisierte, analysenreine Produkte zu erhalten, musste ich meistens mehrere Methoden ausprobieren. Einige Farbsalze dieser Gruppe haben die Tendenz, sich sogar in Eisessig zu zersetzen. Dies war der Fall bei den Farbstoffen IX, X, XV und XVI. Beim Umkristallisieren bildeten sich teerige Krusten auf den abgeschiedenen Kristallen und an den Kolbenwänden. Um dies zu verhindern, setzte ich dem Eisessig etwas Ameisensäure oder Perchlorsäure zu oder benützte 85-proz. Ameisensäure allein zum Umkristallisieren. Beim Kondensationsprodukt aus Furfurol (XV) hatte ich bei den Reinigungsversuchen mit den verschiedensten Lösungsmitteln zunächst keinen Erfolg. Schliesslich fand ich im Nitromethan ein gut brauchbares Medium zur Gewinnung analysenreiner Kristalle.

Bei den eben genannten Farbstoffen handelt es sich um Kondensationsprodukte von schwach basischen Aldehyden. Schon K.

Ziegler und C. Ochs (23) zeigten, dass schwach basische Styrylcarbeniumsalze leicht Säure abspalten, wobei sich zunächst Allenderivate bilden, die dann dimersieren; z.B.:



Farbstoffe mit einer Dimethylaminogruppe (XIV, XVIII) neigen zur Bildung zweisäuriger Salze, wie dies bereits früher bei einigen Vertretern der Acridinfarbstoffe der Tabelle 1, nämlich den Kondensationsprodukten des N-Methylacridons, bzw. des N-Methylacridiniumsalzes, mit den tertiären aromatischen Aminen, I, II und III, beobachtet wurde. Auch hier konnte ich das Monoperchlorat aus Eisessig rein erhalten, wenn etwas Natriumacetat oder auch nur Aethanol zugesetzt wurde.

Die Farbstoffe mit einer Oxygruppe (XII, XIII) liessen sich nach dieser eben beschriebenen, allgemeinen Methode nicht analysenrein darstellen; auch die Ausbeute entsprach nicht den Erwartungen. Es entstand als Nebenprodukt das in der Oxygruppe acetylierte Derivat, das sich durch Umkristallisieren nicht vom Hauptprodukt trennen liess. Ich versuchte deshalb, ohne Lösungsmittel zu kondensieren und erhielt so recht gute Resultate. Der Aldehyd wurde in einem Kochglas im Oelbad geschmolzen und dann das Dimethylacridiniummethylsulfat zugesetzt. Die sich bildende teigförmige Masse musste mit einem Glasstab öfters umgerührt werden, was durch Beigabe einiger Tropfen Methanol erleichtert wurde. Dieser verdampft während der Reaktion wieder und spült gleichzeitig die an den Wänden haftenden Substanzen zur Hauptmenge zurück. Bei einer Oelbadtemperatur von 150-170° war die Reaktion bereits nach 15 Minuten beendet. Die noch warme Schmelze wurde mit Methanol herausgelöst und mit Aether das Methylsulfat des Farbstoffes gefällt. Die weitere Verarbeitung geschah nach der oben angegebenen Arbeitsweise.

Das Kondensationsprodukt mit p-Oxybenzaldehyd (XII) wurde inzwischen auch durch S. Hünig und O. Rosenthal (9) als Methylsulfat auf fast dieselbe Art dargestellt. Ihre Kondensationsmethode unterscheidet sich von der meinigen lediglich dadurch, dass sie im Vakuum arbeiteten, wodurch die Entfernung des gebildeten Wassers beschleunigt wurde. Hier möchte ich noch beifügen, dass es sehr wesentlich ist, nur mit frisch gereinigten Aldehyden zu arbeiten. Im Falle des p-Oxybenzaldehyds erhielt ich erst ein befriedigendes Analysenresultat als ich diesen zuvor aus Wasser umkristallisierte. Bei den flüssigen Aldehyden genügte zur Reinigung ein- bis zweimaliges Destillieren am Vakuum.

Die Farbstoffe mit einer Oxygruppe (XII, XIII) zeigen eine besondere Eigenschaft: Gibt man zur orangerot gefärbten alkoholischen Lösung des Farbsalzes XII etwas verdünnte Natronlauge, so färbt sich diese intensiv blau. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge schlägt die Lösungsfarbe nach gelb um. Die Blaufärbung wird durch das Säureabspaltungsprodukt, die gelbe Farbe dagegen durch das Natriumsalz des Phenols bewirkt.

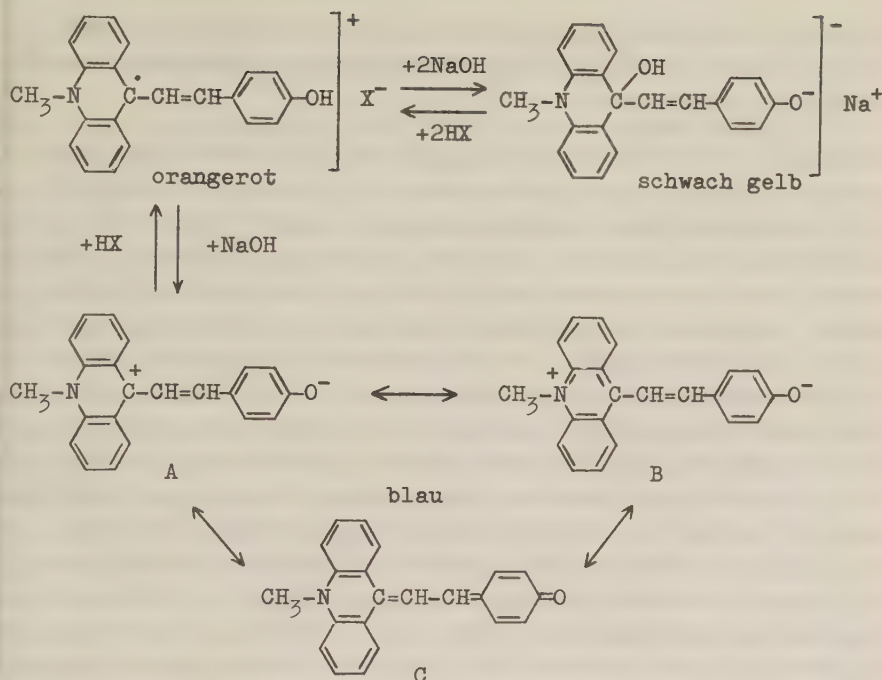
Das Säureabspaltungsprodukt stellte ich her, indem ich das mit Aether gefällte Zwischenprodukt, also das Methylsulfat, in Wasser löste. Nach Zusatz einer Lösung von Kaliumhydrogencarbonat schied sich ein flockiger, blauschwarzer Niederschlag aus, der nun mit Chloroform ausgeschüttet wurde. (Natronlauge oder Soda eignen sich zur Säureabspaltung nicht, da sich leicht das gelbe Natriumsalz bildet.) Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde die Chloroformlösung der Verdunstung überlassen, wodurch ich das Produkt als schwarzgrünes, kristallines Pulver erhielt. Alkohole, Aceton und Chlorbenzol eignen sich zur Umkristallisation nicht, da sich das Produkt in diesen Lösungsmitteln zersetzt. Chloroform und Pyridin lösen in der Kälte gleich gut wie in der Wärme. Aether und Tetrachlorkohlenstoff fallen aus diesen Lösungsmitteln die Substanz in kristalliner Form, doch entsteht beim Abnutschen eine teerig verklebte Masse.

Diese Substanz wurde inzwischen durch S. Hünig und O. Rosenthal ebenfalls dargestellt. Sie erhielten das Produkt bereits in analysenreiner kristallisierter Form, indem sie das Methylsulfat in Wasser lösten und diese Lösung in Ammoniak gossen.

Das Säureabspaltungsprodukt ist unbeständig und verändert sich schon beim Stehen an der Luft. Ein mit dem Chlorid des Farbsalzes orange gefärbtes Stück Seide wird blau, wenn man es in eine verdünnte Lösung von Soda taucht und behält diese Farbe beim Auswaschen. Beim Trocknen an der Luft kehrt die orangefarbene Färbung allmählich zurück, vermutlich infolge von Kohlenstoffaufnahme.

Zu Vergleichszwecken stellte ich auch das Kondensationsprodukt aus Lepidinjodmethylat und p-Oxybenzaldehyd XII b und das entsprechende Säureabspaltungsprodukt XII c nach einer Vorschrift von W. Schneider und A. Pothmann (10) dar. Die Kondensation wurde in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin durch Kochen am Rückfluss während 15 Minuten durchgeführt. Die Ausbeute an Jodid des Farbstoffes betrug 92,5 % d.Th., also nur wenig mehr als beim entsprechenden Acridinfarbstoff (89 %). Das Säureabspaltungsprodukt wurde erhalten durch Zugabe von NaOH zu einer essigsäuren Lösung des Jodids und konnte aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser ohne Zersetzung umkristallisiert werden. Die Darstellung dieser Chinolinfarbstoffe gestaltete sich der grösseren Beständigkeit wegen also sehr viel leichter als die der entsprechenden Acridinfarbstoffe. Das Jodid ist in alkoholischer Lösung gelb gefärbt, das Säureabspaltungsprodukt dagegen violettblau.

Der Uebergang des orangeroten Farbsalzes XII in das blaue Säureabspaltungsprodukt, bzw. in das schwach gelb gefärbte Natriumsalz lässt sich in folgender Weise formulieren:



Die blaue Substanz kann entweder als inneres Salz aufgefasst werden, und wir können dafür die Carbenium-Betain-Extremformel A oder Ammonium-Betain-Extremformel B schreiben, oder aber als Chinon im Sinne der Formel C. Betaine sind in der Regel in unpolaren organischen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnten Säuren und Basen. Diese Substanz ist in Alkohol, Pyridin und Chloroform gut löslich, etwas weniger gut in Benzol. Selbst in Aether ist die Löslichkeit noch beträchtlich. Eisessig löst leicht unter Rückbildung des orange-farbenen Salzes. Verdünnte Salzsäure löst nur mässig gut, ebenfalls unter Salzbildung, und in Wasser oder verdünnter Natronlauge ist das Produkt nur spurenweise löslich unter Gelbfärbung. Die Reaktionen mit Säuren und NaOH stehen besser mit den Betain-Formeln in Einklang; die verhältnismässig gute Löslichkeit in Benzol und Aether besser mit der chinoiden Schreibweise. Dies heisst, wir haben es im unangeregten Grundzustand mit einer

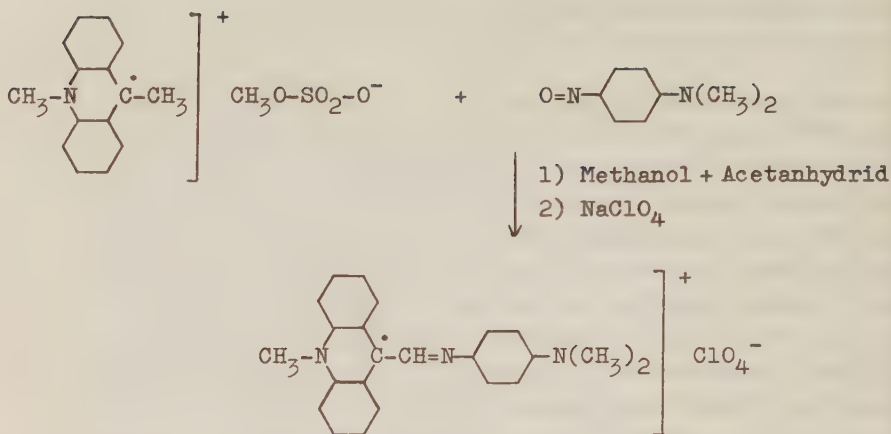
mesomeren Zwischenstufe zwischen den beiden Extremzuständen zu tun. Damit steht auch die tiefe Farbe des Säureabspaltungsproduktes im Einklang.

Besondere Schwierigkeiten bereitete mir das Produkt aus Zimtaldehyd (XVI). Bei der Kondensation in Acetanhydrid erhielt ich bedeutende Mengen eines teerigen Nebenproduktes. Ich unternahm deswegen viele Versuche, um das günstigste Lösungsmittel für die Kondensation zu finden. So verwendete ich Eisessig, Chlorbenzol, Nitrobenzol und Gemische dieser Lösungsmittel mit Acetanhydrid und variierte die Temperatur und die Reaktionsdauer. Auch ohne Lösungsmittel wurde gearbeitet. Alkohole erwiesen sich als untauglich. Am besten eignete sich ein Gemisch von etwa 30 Teilen Eisessig und 1 Teil Acetanhydrid, in dem die Komponenten während zwei Stunden am Rückfluss gekocht wurden. Die Ausbeute war gut und betrug 83 % d.Th., der Anfall an teerigem Nebenprodukt war dagegen relativ gering. Auch beim Umkristallisieren waren viele Versuche notwendig, um ein analysenreines Produkt zu erhalten. So kristallisierte ich um aus Eisessig mit oder ohne Zusatz von Perchlorsäure, aus Ameisensäure, Nitrobenzol, Aceton, aus Alkoholen und aus Gemischen dieser Lösungsmittel unter sich oder, wenn das möglich war, mit Wasser. Auf diese Weise erhielt ich oft gut ausgebildete Kristalle, deren Schmelzpunkt aber nie höher lag als 180-182°. Präparate dieser Art ergaben jedoch stets zu niedrig liegende Analysenwerte für C und H. Glücklicherweise fand ich dann aber eine verblüffend einfache Methode, um das Produkt dennoch völlig rein zu erhalten. Ich löste die Substanz in heissem Eisessig, tauchte den Kolben in ein Gefäss, das etwa 5 l siedend heisses Wasser enthielt und liess das Ganze über Nacht ruhig stehen. Die Abkühlung erfolgte also sehr langsam. Dabei bildete sich an der Kolbenwand eine Kristallkruste, durchsetzt mit teerigen Bestandteilen, und im Innern des Kolbens grosse, lose Kristallblättchen. Diese Blättchen konnten durch vorsichtiges Schütteln leicht auf die Nutsche gebracht werden. Sie erwiesen sich als analysenrein und schmolzen bei 205-206°. Die Kruste war in heissem perchlorsäurehaltigem Eisessig löslich und ergab bei langsamem Ab-

Abkühlen nochmals blättchenförmige Kristalle (Smp. 202-204°) neben der an der Wand haftenden Kruste.

Während beim gewöhnlichen Umkristallisieren prismenförmige Kristalle (Smp. 180-182°) entstanden, waren diese beim langsamen Abkühlen der Lösung blättchenförmig (Smp. 205-206°). Ich dachte deshalb daran, dass es sich hier um einen Fall von Polymorphie handeln könnte. Bei einer mikroskopischen Betrachtung zeigte sich aber, dass an beiden Kristallarten, also an den Stäbchen wie auch an den Blättchen, dieselben Kristallformen am Aufbau beteiligt waren. Beim normalen Umkristallisieren wurde lediglich eine einzige Wachstumsrichtung bevorzugt, möglicherweise durch die Verunreinigung als Lösungsgenossen begünstigt. Dies wurde auch durch die nachträglich angestellten Versuche bewiesen. So kristallisierte ich analysenreine, blättchenförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 205-206° aus Eisessig in einem Reagenzglas um. Die Abkühlung erfolgte also ziemlich rasch. Neben wenigen Blättchen fiel das Produkt hauptsächlich in Stäbchen aus, die ebenfalls bei 205-206° schmolzen. Andererseits löste ich eine Probe der stäbchenförmigen Kristalle mit Smp. 180-182° in heissem Eisessig und liess die Lösung nur sehr langsam in der beschriebenen Weise abkühlen. Ausser einer schwarzbraunen Kruste erhielt ich nun ebenfalls lose Blättchen, die bei 205-206° schmolzen.

Die Kondensation von Dimethylacridiniummethylsulfat mit p-Nitrosodimethylanilin, die zum Azomethin XIX führt, bedarf ebenfalls noch einiger Erläuterungen. Ich kondensierte die Komponenten in einem Gemisch von Methanol und Acetanhydrid auf dem Wasserbad und erhielt das Farbsalz nach Zugabe von Natriumperchlorat in 46-proz. Ausbeute. Die Menge des Amins betrug wenig mehr als theoretisch erforderlich war.



Auf dieses sonderbare Reaktionsgemisch kam ich nach mehreren erfolglosen Versuchen mit den sonst üblichen Kondensationsmitteln. Zunächst versuchte ich, in Acetanhydrid allein zu kondensieren. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad färbte sich die Lösung rasch blau. Ausser der Bildung des Azomethins trat gleichzeitig auch starke Zersetzung ein. Beim Fällern des Produktes mit Aether entstand eine dunkle, ölige Masse, die sich in Alkohol mit schmutzig blauer Farbe löste. Durch Zufügen von Natriumperchlorat zur alkoholischen Lösung fiel ein bläulich-brauner, teils kristalliner, teils teeriger Niederschlag aus, aus dem durch weitere Reinigungsversuche jedoch kein Farbsalz mehr gewonnen werden konnte. Der Rückstand löste sich in Aethanol mit brauner Farbe und zeigte bei Zugabe von Eisessig oder Perchlorsäure nicht die geringste Farbänderung. Beim Erhitzen der Komponenten in Methanol, Aethanol, Isopropanol, Eisessig oder Ameisensäure fand die Kondensation nicht statt; diese trat jedoch ein, wenn ohne Lösungsmittel im Ölbad auf etwa 150° erhitzt wurde. Es entstand dann eine blauschwarze, stark mit Zersetzungsprodukten vermischte, schlackenartige Masse, aus der ebenfalls kein Farbstoff mehr gewonnen werden konnte.

Es stellte sich heraus, dass das Produkt in allen versuchten Lösungsmitteln wie Methanol, Aethanol, Isopropanol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Acetanhydrid und Wasser unbeständig ist. Die

Zersetzung tritt besonders rasch bei wasserhaltigen Lösungsmitteln ein, aber auch in reinem Eisessig ist sie bei Zimmertemperatur in 1-2 Stunden vollkommen. Ich musste deshalb danach trachten, bereits bei der Kondensation ein möglichst reines Produkt zu erhalten, um mehrmaliges Umkristallisieren und dadurch grosse Verluste zu vermeiden. Ich versuchte dann mit Erfolg die Kondensation in Gemischen von Acetanhydrid mit Isopropanol, Aethanol und Methanol, wobei sich der letztere am besten eignete. Eine Reihe von Versuchen, deren Resultate in der unten stehenden Tabelle zusammengefasst sind, ergaben die günstigsten Verhältnisse (Versuch 3). Nach diesen Versuchen ist zu schliessen, dass mit steigender Konzentration des Anhydrids die Ausbeute steigt. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie weitere Versuche zeigten, doch nimmt auch gleichzeitig die Bildung teeriger Produkte zu. Damit wird der scheinbare Erfolg illusorisch. Auch ein zu grosser Ueberschuss an Amin (Versuch 5) wirkt sich nachteilig auf die Ausbeute aus. Dasselbe gilt für den Fall von zu geringer Konzentration des Amins.

Versuchsreihe

Ver- such	Dimethyl- acrid.me- thylsulf. g	Nitroso- dimethyl- anilin g	Metha- nol ccm	Acet- anhydrid ccm	Konden- sations- dauer Min.	Ausbeute %
1	0,5	0,25	15	1,5	10 W	29
2	0,5	0,25	30	1,5	10 W	ger., Zers.
3	0,5	0,25	10	2,0	5 W	46
4	0,5	0,25	10	2,0	10 ZT	43,5
5	0,5	0,40	10	2,0	5 W	14
6	0,5	0,18	10	2,0	5 W	25

W = Wasserbad

ZT = Zimmertemperatur

Die Angaben der Ausbeuten sind in dieser Tabelle bei den Versuchen 1-5 auf das Acridiniumsalz, bei Versuch 6 auf das Amin bezogen.

Wie bereits erwähnt wurde, wird durch die Verlängerung der Kette konjugierter Doppelbindungen zwischen Auxochrom und Chromophor ein bathochromer Effekt erzeugt. Der "Vinylens-Sprung", d.h. die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Verlängerung der Kette um eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe, ist bei unsymmetrisch gebauten Cyaninfarbstoffen sehr unterschiedlich. Eine Gesetzmässigkeit zwischen Vinylens-Sprung und Konstitution ist bei solchen Verbindungen noch nicht aufgedeckt worden. Im Gegensatz dazu besteht bei den symmetrisch gebauten Polymethinen die folgende Regel: Der erste "Vinylens-Sprung", also der Uebergang von einem Monomethin zu einem Trimethin, beträgt rund 150 m μ ; jeder weitere dagegen noch 100 m μ . Bis zum Undecamethin lässt sich keine Konvergenz beobachten.

Es sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von H. Kuhn (11) hingewiesen, der aufgrund seines Elektronengasmodells diese Beziehungen mathematisch formulieren konnte und auch die Absorptionsmaxima der Diphenylpolyene berechnete. Bei den Diphenylpolyenen macht der erste "Vinylens-Sprung" rund 30 m μ aus. Die folgenden Werte nehmen dann in einer konvergenten Reihe immer mehr ab. Zwischen diesen beiden extremen Typen, den symmetrischen Cyaninen, bei denen eine Konvergenz nicht beobachtet wurde und den Diphenylpolyenen liegt das grosse Gebiet der unsymmetrischen Farbstoffe, darunter auch das der unsymmetrischen Cyanine, deren Absorptionsverhältnisse sich bisher noch nicht haben erfassen lassen.

In der Acridinreihe ist bisher nur das Trimethin von R. Wizinger und H. Rikli (2) synthetisiert worden. Ich stellte mir nun noch das Mono-, Penta- und Heptamethin dar. Die genannten Farbstoffe und die dazu führenden Zwischenprodukte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Das Monomethin konnte ich auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Zuerst kondensierte ich 9,10-Dimethylacridinium-methylsulfat mit 10-Methylacridon in siedendem Acetanhydrid. Die Reaktion entspricht der Kondensation eines Aldehyds mit Dimethylacridiniumsalz, wie dies bei der vorherigen Farbstoffgruppe geschehen ist. An Stelle des aromatischen Aldehyds tritt hier ein cyclisches Keton:

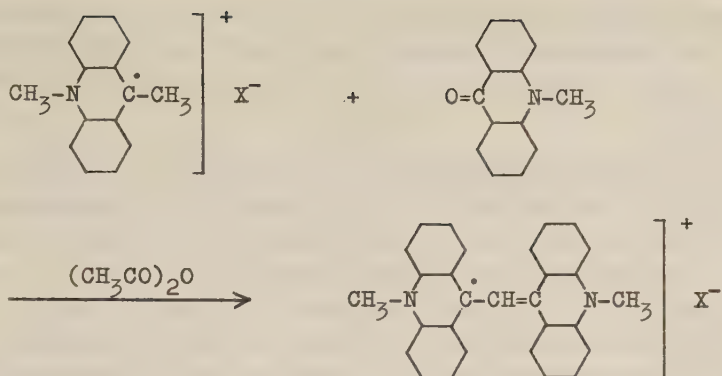
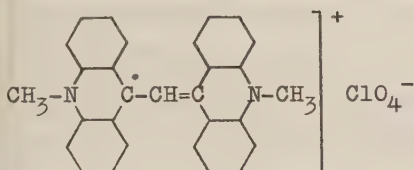


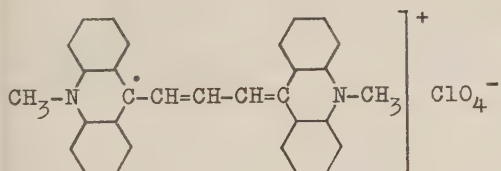
Tabelle 3

(E: Eisessig, M: Methanol)

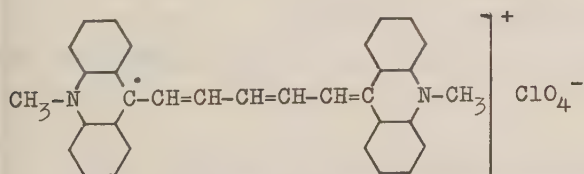
Absorptions-
maximum in mμ
Lösungsfarbe



XX
680 (M)
blaustr.grün (E)



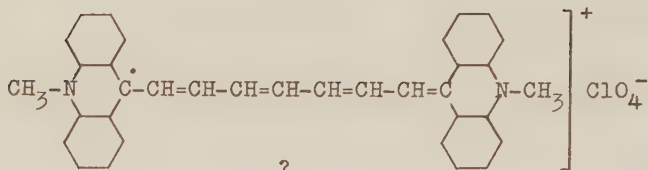
XXI
805 (M)
laubgrün (E)



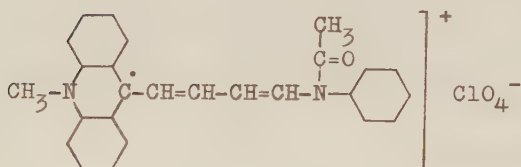
XXII
910 (M)
laubgrün (E)

(E: Eisessig, M: Methanol)

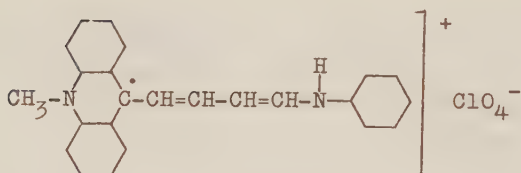
Absorptions-
maximum in mμ
Lösungsfarbe



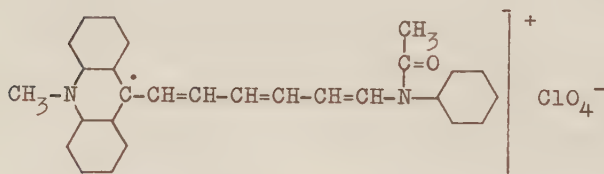
XXIII
705-710 (M)
lauchgrün (E)



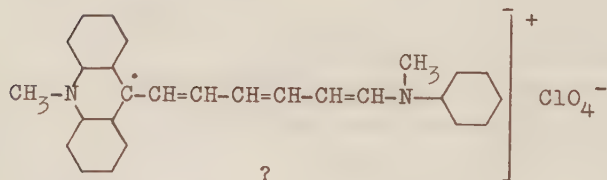
XXIIa
500 (E)
orangerot (E)



XXIIb
655 (E)
blaugrün (E)



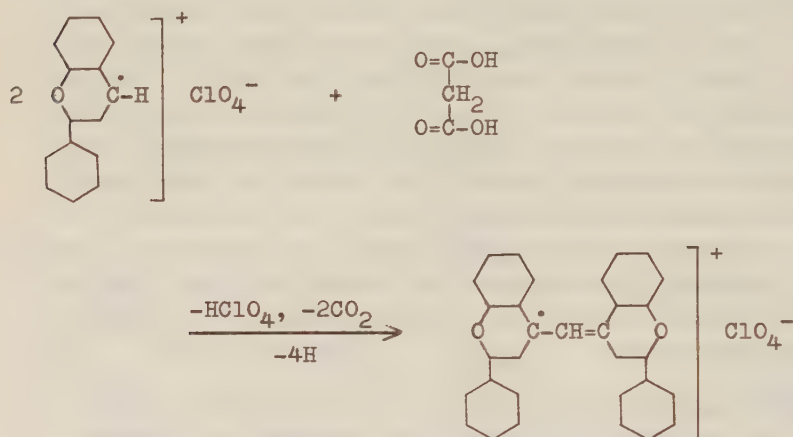
XXIIIa
540 (E)
permanganat-
farben (E)



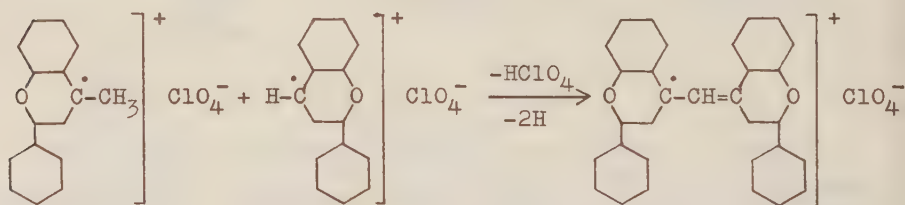
XXIIIb
735 (E)
blaust.grün (E)

Die Darstellung erfolgte im Wesentlichen in ähnlicher Weise, wie dies bei den Aldehydkondensationen beschrieben ist. Bei einer Kochzeit von 5 Stunden erzielte ich eine Ausbeute von 60 %. Beachtenswert und überraschend ist die Tatsache, dass

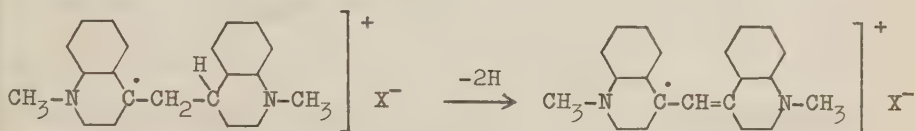
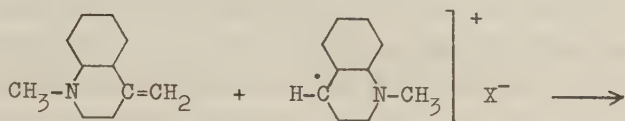
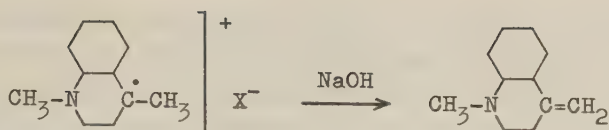
Nach den bisher bekannten Tatsachen besteht eine Beziehung zwischen der Basizität des Carbeniumsalzes und der Reaktion des Mediums bei derartigen Monomethinsynthesen. So bildet sich das analoge Diflavylomonomethin aus 2 Mol Flavyliumsalz und Malonsäure in Eisessig bei Gegenwart von wenig Natriumacetat.



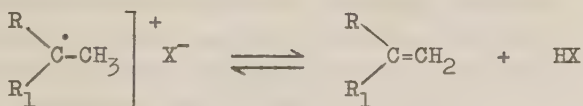
Das gleiche Cyanin entsteht auch aus Methylflavyliumperchlorat und Flavyliumperchlorat wiederum in Eisessig bei Gegenwart von etwas Natriumacetat:



Dagegen bildet sich das bekannte Cyaninblau aus Lepidiniumsalz und Chinoliniumsalz in stark alkalischem Medium. Der Reaktionsverlauf darf mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit folgendermassen formuliert werden:



Methylcarbeniumsalze stehen, wie R. Wizinger schon vor 25 Jahren gezeigt hat, im Gleichgewicht mit Säure und dem entsprechenden Aethylen (12).



Je stärker basisch das Aethylen ist, umso stabiler ist das Carbeniumsalz. Bei sehr schwach basischen Aethylenen (z.B. Diphenyl- und Dianisyläthylen) sind die Methylcarbeniumsalze nur in starken Mineralsäuren zu beobachten. In Eisessiglösung findet fast vollständiger Zerfall statt.

Die Säureadditionsprodukte mittelstark basischer Aethylene, wie z.B. das Methylflavyliumsalz, zerfallen in Eisessiglösung nur partiell in Säure und Aethylen. Bei den Salzen sehr stark basischer Aethylene, wie z.B. dem Lepidiniumsalz, findet ein solcher Zerfall selbst in wässriger Lösung nur spurenweise statt. Man muss Alkali zusetzen, um das Aethylen in Freiheit zu setzen. Da es die freien Aethylene sind, die mit dem Carbeniumsalz (z.B. Flavylium-, Chinolinium-, Acridiniumsalz) kondensieren, muss das Reaktionsmedium so gewählt werden, dass das

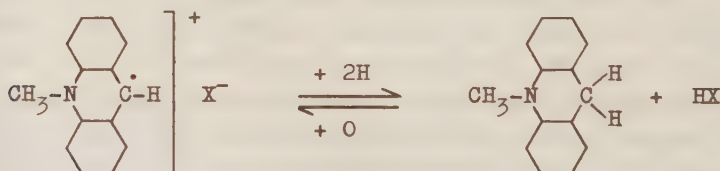
freie Aethylen, bzw. die freie Carbonsäure bei Anwendung von Malonsäure, in der Lösung auftritt. Daher gelingt die Synthese in der Flavylumreihe schon in Eisessig und wenig Natriumacetat; in der Chinolinium- bzw. Lepidiniumreihe erst in Gegenwart von starkem Alkali. Die Acridiniumreihe liegt zwischen beiden, daher muss ein Gemisch von Eisessig und Pyridin angewandt werden. Das Medium darf aber auch nicht zu stark basisch sein, da dadurch aus dem fertigen Monomethin die Säure abgespalten wird.



Die entstehenden Allene verändern sich meist sehr rasch weiter.

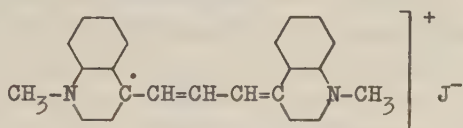
Es wäre erwünscht, die hier kurz skizzierte Theorie in einer systematischen Untersuchung zu prüfen und zu ergänzen.

Ebenfalls der Aufklärung bedarf noch die Frage, wie die Dehydrierung im einzelnen vor sich geht und welcher Stoff als Wasserstoffacceptor wirkt. Es ist möglich, dass letztendlich der Luftsauerstoff als Oxydationsmittel wirkt, besonders bei Einwirkung von Licht. Es ist bekannt, dass die Leukokörper basischer Farbstoffe mehr oder weniger lichtempfindlich sind. Nicht ausgeschlossen ist in unserem Falle, dass das N-Methylacridiniumsalz die Aufgabe eines Dehydrierungskatalysators übernimmt, indem es unter Aufnahme von 2 H Säure abspaltet und selbst in das Dihydro-Derivat übergeht. Durch den Sauerstoff der Luft wird die so entstandene Leukobase wieder zum Salz oxydiert:

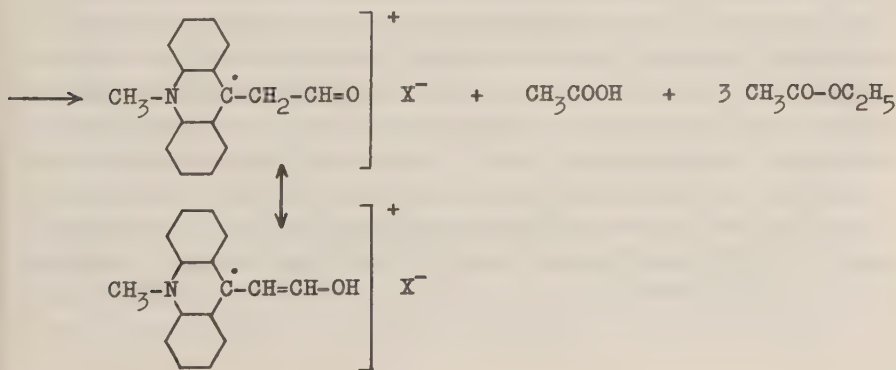
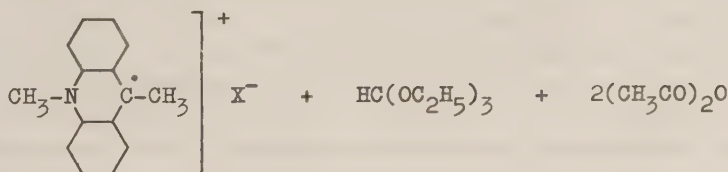


Das Trimethin wurde schon von H. Rikli synthetisiert, ist aber nicht in reiner Form erhalten worden. In der Absicht, dieses farbtheoretisch sehr interessante Trimethin in optisch und chemisch reiner Form zu fassen, arbeitete ich die Versuche Riklis nach, um herauszufinden, wie sich die störenden Nebenreaktionen vermeiden lassen könnten.

In der Regel kondensieren Methylcarbeniumsalze mit Orthoameisensäureester direkt zum entsprechenden Trimethin. So liefert uns z.B. das N-Methylepidiniumjodid nach dieser Methode das bekannte "Krypto-" oder "Rubrocyanin":

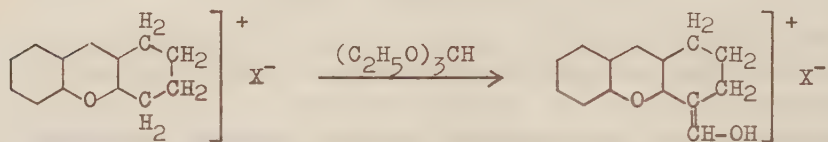


Ueberraschenderweise geht die Kondensation beim 9,10-Dimethylacridiniumsalz nicht bis zum Trimethin, wenn man wie üblich den Orthoameisensäureester im Ueberschuss anwendet, sondern bleibt bei einem Zwischenprodukt, dem Perchlorat des 10-Methyl-9-methylen-dihydroacridin- ω -aldehyd stehen, wie Rikli zeigte:



Dieses Zwischenprodukt besitzt sehr wahrscheinlich die tautomere Enolform. Wir können es daher auch 9- β -Oxyvinyl-10-methyl-acridiniumperchlorat nennen.

Es ist dies der erste Fall, dass bei einem Methylcarbeniumsalz mit Stickstoffheterocyclus, die Orthoameisenester-Kondensation beim Salz des ω -Aldehyds stehen bleibt. Einige Jahre vorher hatten R. Wizinger und W. Stevens (13) in der Benzopyryliumreihe einige derartige Fälle beobachtet, und zwar bei dem aus Salicylaldehyd und Cyclohexanon leicht zugänglichen Tetrahydro-xanthyliumsalz. Man kann dieses Salz auffassen als ein α -Methylbenzopyryliumsalz, indem eine aliphatische Kette von drei $-\text{CH}_2-$ Gruppen eine ringförmige Verknüpfung mit der β -Stellung des Pyryliumrings bewirkt:



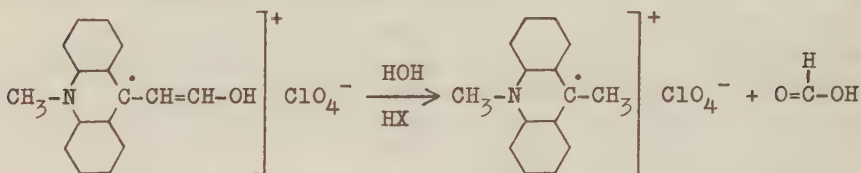
H. Rikli beobachtete bei der Kondensation mit dem Chlorid des Dimethylacridiniumsalzes eine Grünfärbung. Er schrieb diese Erscheinung der Bildung des Trimethins zu, das in der Tat grün gefärbt ist. In vermindertem Masse trat diese Grünfärbung auch bei Verwendung des Methylsulfats auf. Daneben stellte er eine starke Bräunung der Lösung fest. Ich machte diese Versuche ebenfalls, konnte aber ebensowenig wie er aus diesen beiden Salzen das Trimethin oder den ω -Aldehyd fassen. Die grüne Färbung rührt wohl eher von einem Nebenprodukt noch unbekannter Konstitution her. Wie ich schon früher bemerkte, färbt sich eine alkoholische Lösung des Dimethylacridiniummethylsulfats beim Kochen zunächst grün und später braun. Auch eine Lösung des Salzes in Eisessig zeigt diese Erscheinung, wenn auch weniger stark. Die grüne Färbung wird intensiver und tritt schon in der Kälte auf, wenn zur Eisessiglösung etwas Pyridin gegeben wird. Noch stärker treten diese Erscheinungen hervor, wenn das Chlorid verwendet wird.

Weiter ist bekannt, dass sich beim Versetzen alkoholischer Lösungen von Dimethylacridiniumsalzen mit Pyridin das entsprechende Aethylen bildet. Giesst man die alkoholische Lösung in Wasser und äthert das Aethylen aus, so färbt sich die ätherische Lösung bei einem Zusatz von Eisessig intensiv grün. Die Färbung verschwindet nach einiger Zeit wieder. Die von Rikli beobachteten grünen Färbungen sind eher dieser Art und stammen kaum vom Trimethin.

Ausserdem machte ich die Erfahrung, dass das Methylsulfat und das Perchlorat mit Aldehyden besser reagieren als das Chlorid. Für Kondensationen mit den Aniliden des Malondialdehyds und des Glutacondialdehyds ist sogar nur noch das Perchlorat mit Erfolg verwendbar. Daraus ist zu schliessen, dass bei der Einwirkung von Orthoameisenester auf Dimethylacridiniumperchlorat das Trimethin eher entstehen müsste als bei Verwendung des Chlorids. Aber auch ausgehend vom Dimethylacridiniumperchlorat konnte ich in keinem Falle das Trimethin in einer einzigen Kondensationsreaktion fassen. Dagegen erhielt ich es in reinem Zustand nach der zweistufigen Arbeitsweise. Im übrigen bestätigen meine Versuche diejenigen Riklis, dass nur das Perchlorat zur Kondensation mit Orthoameisenester geeignet ist. Bei Anwendung des Methylsulfats entsteht auch hier das in dieser Arbeit schon beschriebene gelbe Nebenprodukt, die 10-Methyl-9-methylen- ω -sulfosäure.

Das Perchlorat des ω -Aldehyds stellte ich in annähernd derselben Art dar wie H. Rikli. Zu einer heissen Lösung des Orthoameisenesters in Acetanhydrid wurde das Dimethylacridiniumperchlorat gegeben. Dies musste portionenweise geschehen, da das Reaktionsgemisch dabei stark aufschäumt. Nach kurzem Kochen erhielt ich das Perchlorat als gelbbraunes Pulver in einer Ausbeute von 95 %. Wie H. Rikli gelang es mir leider ebenfalls nicht, die Substanz zu reinigen, da diese in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Versuche, aus einem Gemisch von Eisessig, Perchlorsäure und Wasser oder aus 85-proz. Ameisensäure umzukristallisieren, ergaben gelbe Kristalle. Diese erwiesen sich aber als iden-

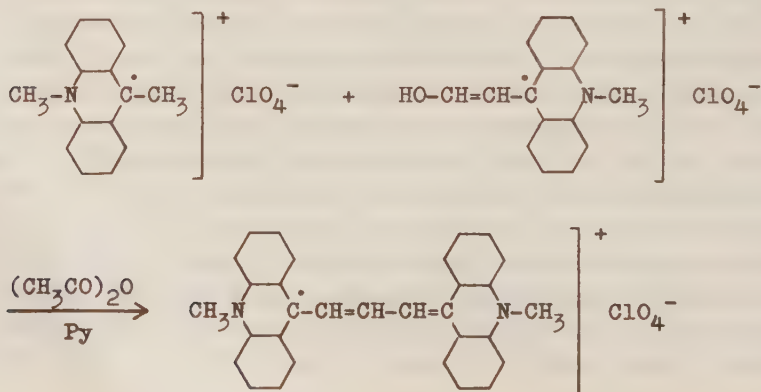
tisch mit dem Dimethylacridiniumperchlorat; es trat durch die Säure eine Spaltung des Aldehyds ein:



Analoge Reaktionen sind auf dem Gebiete der Methinchemie schon verschiedentlich beobachtet worden.

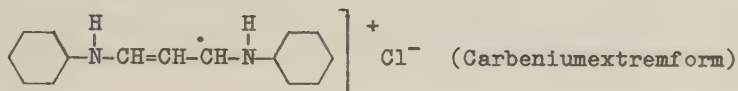
Der freie Aldehyd lässt sich nur unter grossen Verlusten durch Behandeln des Perchlorats in Methanol mit der berechneten Menge NaOH erhalten. Da das Rohprodukt des Perchlorats jedoch ein analysenreines Trimethin ergab, verzichtete ich auf die Reinigung des Zwischenproduktes über diesen verlustreichen Umweg.

Das Trimethin lässt sich durch Kondensation von Dimethylacridiniumperchlorat mit dem Hydroperchlorat des ω -Aldehyds in siedendem Acetanhydrid, dem etwas Pyridin beigegeben werden muss, leicht erhalten. Während H. Rikli das Rohprodukt durch Zersetzung des Anhydrids mittels Wasser gewann, tat ich dies durch Fällern mit Aether und erhielt das Produkt in 45-proz. Ausbeute.

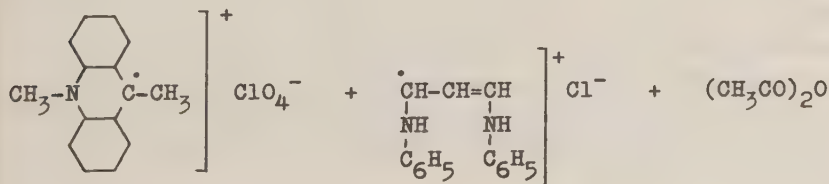


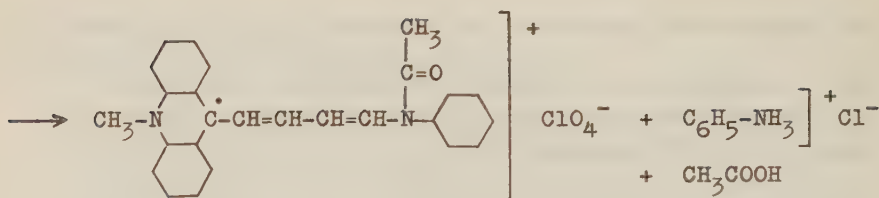
Die Kondensation findet nur bei Gegenwart von Pyridin statt.

Durch Kondensation von 2 Molekülen Dimethylacridiniumsalz und 1 Molekül Malondialdehyd würde man zum symmetrischen Pentamethin XXII gelangen. Da der Malondialdehyd unbeständig und schwer zugänglich ist, wird an seiner Stelle das ebenfalls reaktionsfähige Hydrochlorid des Dianilids verwendet. Das salzsaure Salz des Malondialdehyddianilids leitet sich von der Enolform ab und besitzt folgende Konstitution:

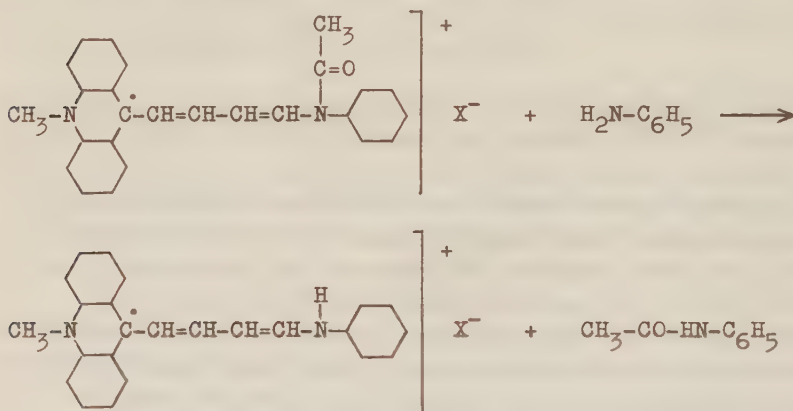


Beim Versuch, Malondialdehyddianilidchlorhydrat mit Dimethylacridiniumperchlorat in Essigsäureanhydrid zu kondensieren, entstand eine tief braunrote Färbung und die Bildung des erwarteten grünen Pentamethins blieb aus. Es gelang, dieses Zwischenprodukt zu isolieren und aus einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid umzukristallisieren. Die Vermutung, dass das Dianilid nur einseitig angegriffen wurde, erwies sich als richtig, obwohl in diesem Falle eine blaue bis grüne Lösungsfarbe hätte erwartet werden müssen. Die Konstitution dieses Zwischenproduktes liess sich durch folgenden Versuch aufklären: Wird die Substanz in Eisessig gelöst, so entsteht eine orangerote Färbung. Beim Erwärmen dieser Lösung mit etwas Anilin geht die Farbe in blaugrün über. Dieser Versuch zeigt und die Analyse bestätigt dies, dass das Zwischenprodukt ein in der Anilino-Gruppe acetyliertes Kondensationsprodukt darstellt:





Durch die Einwirkung von Anilin findet ein Austausch des Acetylanilino- durch den Anilino-Rest statt:

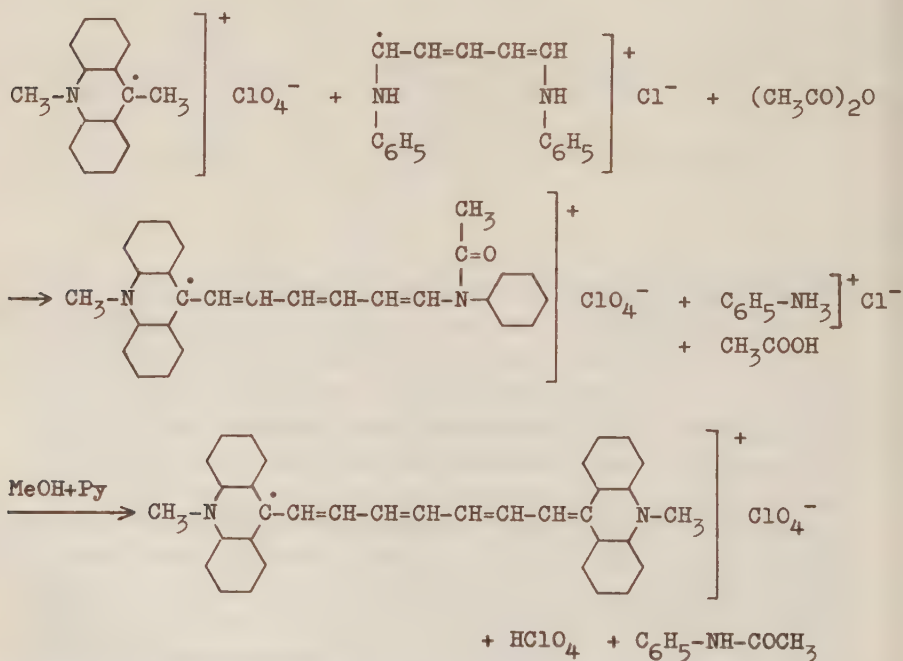


Der Farbunterschied erklärt sich aus der bekannten Abschwächung der Auxochromwirkung primärer und sekundärer Aminogruppen durch Acetylierung. Das Absorptionsmaximum des Acetyl-Derivats liegt bei 500 mμ. Das Anilid selbst hat sein Maximum bei 655 mμ. Der hypsochrome Effekt, der durch die Acetylierung bewirkt wird, ist also sehr beträchtlich (155 mμ).

Nachdem die Konstitution aufgeklärt und damit gezeigt war, dass die Kondensation doch nur im Molverhältnis 1:1 erfolgt, verwandte ich bei den späteren Versuchen nur 1 Mol Acridiniumsalz auf 1 Mol Dianilid. Zu einer siedenden Lösung des Dimethylacridiniumperchlorats in Acetanhydrid wurde das Malondialdehyddianilidchlorhydrat in Portionen zugegeben. Dabei trat jeweils starkes Aufschäumen der Lösung ein. So wurden Ausbeuten von 87 % erreicht.

Lösung des analysenreinen Produktes in Eisessig ist laubgrün, in Pyridin braunstichig grün gefärbt. Bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches sinkt die Ausbeute rapid; ebenso wenn zur Isolierung des Farbsalzes Wasser an Stelle des Alkohols angewendet wird. Zum Umkristallisieren eignet sich Eisessig mit einem kleinen Zusatz von Natriumacetat und Nitromethan.

Der Weg, der zum symmetrischen Heptamethin XXIII führen soll, ist dem, der zur Synthese des Pentamethins beschriftet wurde, ganz analog. An Stelle des Malondianilidchlorhydrats tritt das entsprechende Derivat des Glutacondialdehyds. Wir erhalten auch hier in erster Stufe das acetylierte Zwischenprodukt XXIIIa, von dem aus wir dann in einem zweiten Schritt zum Heptamethin zu gelangen hofften.



Bei der Darstellung des Hexatrienylacetyl-Derivats XXIIIa - die korrekte Bezeichnung wäre [9-(10-Methylacridin)]-[acetylphenylamino]-hexamethincyaninperchlorat oder 9,ω-Phenylacetyl-

aminohexatrienyl-10-methylacridiniumperchlorat - muss vorsichtiger gearbeitet werden als beim entsprechenden Butadienyl-acetyl-Derivat XXIIa, da hier leichter eine Zersetzung eintritt. Das Gemisch aus Dimethylacridiniumperchlorat und Glutacondianilidchlorhydrat in Acetanhydrid soll nur etwa 2 Minuten zum Sieden erhitzt werden. Zur Vervollständigung der Kondensation wird die violette Lösung dann noch 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt.

Auf diese Weise erhielt ich das Rohprodukt in 91-proz. Ausbeute. Die Ausbeute und die Reinheit des Produktes nimmt bei längerem Erhitzen ab. Auch beim Umkristallisieren soll möglichst nicht erwärmt werden. Um die Substanz zu reinigen, ging ich in folgender Weise vor: Das Rohprodukt wurde in Nitromethan bei Zimmertemperatur gelöst und zwar so, dass die Sättigungsgrenze nicht ganz erreicht wurde. Dann setzte ich vorsichtig Aether zu. Die Aethermenge darf nicht zu gross sein, da sonst die Substanz sofort ausgefällt würde. Bei zu raschem Zugabe des Aethers fällt das Produkt gerne teerig aus. Nach einigen Versuchen hatte ich es aber in der Hand, die Menge des Aethers so zu wählen, dass das Produkt in violettschwarzen Kristallen mit starkem Messingglanz ausfiel. Trotz vieler Reinigungsversuche gelang es mir aber dennoch nicht, ein analysenreines Präparat zu erhalten. Die Werte für C und H lagen stets zu tief, obwohl der Schmelzpunkt konstant bei 162-64° lag.

Das Acetylderivat XXIIIa löst sich in Eisessig mit rotvioletter, in Pyridin mit blauvioletter Farbe. In Alkohol und Eisessig findet schon bei Zimmertemperatur Zersetzung statt, besonders rasch, wenn Wasser zugegeben ist, weshalb diese Lösungsmittel zur Umkristallisation ausser Betracht fallen.

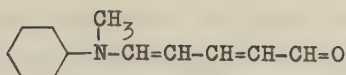
Versuche, auch von diesem Produkt das Anilid herzustellen, blieben erfolglos. Beim Erwärmen der methanolischen Lösung des Acetyl-Derivats mit der berechneten Menge Anilin konnte ich wohl eine intensive Grünfärbung beobachten, auch liess sich mit Aether aus dieser Lösung ein schmutzig, schwarzgrünes Pulver ausfällen, doch konnte ich dieses infolge der grossen Zersetzlichkeit nicht reinigen.

Nun nahm ich die zweite Stufe in Angriff. Während aber bei der Synthese des Pentamethins in Pyridin allein gearbeitet werden konnte, versagte dieses Mittel hier, da Zersetzung eintrat. Es erwies sich folgendes Vorgehen als zweckmässig: Zu einer heissen Lösung des Dimethylacridiniumperchlorats in Methanol wurde das Acetyl-Derivat gegeben und das Gemisch während etwa 30 Min. unter Zusatz von wenig Pyridin am Rückfluss erhitzt. Bereits während der Reaktion beginnt ein Farbsalz in roten Nadelchen auszukristallisieren. Die erzielte Ausbeute war gering; sie betrug nur 17 % d. Th.. Auch in diesem Falle erwies sich das Nitromethan als das geeignete Lösungsmittel zur Umkristallisation. Das Produkt ist soweit beständig, dass es in der Wärme in Nitromethan gelöst werden konnte, ohne grössere Verluste zu erleiden. Nach Zusatz von heissem Methanol zu dieser Lösung fiel das Farbsalz in feinen, tombakbraunen Nadeln mit rotem Metallglanz aus.

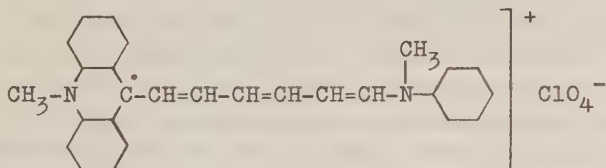
Es löst sich in Eisessig mit lauchgrüner und in Aethanol mit grasgrüner Farbe. Dieser Farbton könnte durchaus dem erwarteten Heptamethin entsprechen. In beiden Lösungsmitteln, rascher bei ersterem, tritt jedoch beim Stehen Zersetzung ein. Noch rascher zersetzt sich das Farbsalz in Pyridin unter Braungrünfärbung. Infolge dieser Unbeständigkeit gelang es uns nicht eine einwandfreie Absorptionskurve aufzunehmen.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, dass U. Arni aus unserem Arbeitskreis, dessen Arbeit demnächst veröffentlicht werden wird, das analoge symmetrische Heptamethin der Xanthyliumreihe darstellte. Er erhitzte Glutacondianilidchlorhydrat in Acetanhydrid kurze Zeit zum Sieden und fügte zu dieser Lösung nach dem Erkalten Methylxanthyliumsalz zu. Die Kondensation zum Heptamethin trat in der Kälte sofort ein. Es zeigt dies wiederum die geringere Reaktionsfähigkeit des Dimethylacridiniumsalzes.

Ich versuchte das Heptamethin auf anderem Wege darzustellen. Vorgängig der Versuche mit Glutacondianilidchlorhydrat unternahm ich solche mit dem sogenannten Zinke-Aldehyd:



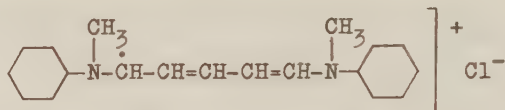
Bei Versuchen, diesen Aldehyd mit Dimethylacridiniumperchlorat in der Wärme zu kondensieren, erhielt ich meist grün bis braun gefärbte, uneinheitliche Pulver, die sich nicht weiter reinigen liessen. Bei erneutem Lösen dieser Substanzen in Eisessig, Alkohol oder Pyridin entstanden braune Lösungen, die auf Zusatz von Säuren oder Basen keine Farbänderungen mehr zeigten. Es handelte sich offensichtlich dabei um Zersetzungsprodukte; in keinem Falle erhielt ich das Heptamethin. Ein grünes Produkt erhielt ich dagegen, wenn zu einer heissen Lösung von Dimethylacridiniumperchlorat in Acetanhydrid Zinke-Aldehyd gegeben und das Reaktionsgemisch während 1 - 2 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Bei diesem Produkt handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Farbsalz XXIIIb.



Diese Formel steht gut im Einklang mit dem Ergebnis der Analyse, wenn angenommen wird, dass der Farbstoff mit einem Molekül Wasser kristallisiert. Eine solche Annahme ist jedoch eine Hypothese ad hoc. Solange keine zuverlässige Wasserbestimmung vorliegt, die sich wegen der Zersetzlichkeit des Produktes nicht durchführen liess, müssen wir also der angegebenen Konstitutionsformel gegenüber die gebotenen Vorbehalte machen.

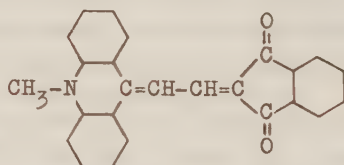
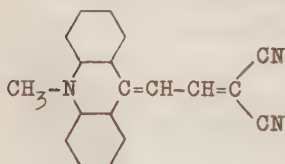
Das Kondensationsprodukt aus Zinke-Aldehyd lässt sich am besten aus Chloroform umkristallisieren. Die Substanz zersetzt sich in Eisessig, Alkohol und Pyridin, besonders rasch beim Erwärmen, und die anfänglich grüne Lösungsfarbe geht in braun über. Es gelang mir nicht, dieses Produkt weiter zum Heptamethin zu kondensieren.

Ein weiterer Versuch, über das Di-N-methylanilid des Glutacondialdehyds zum Heptamethin zu gelangen, misslang ebenfalls.

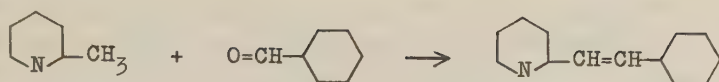


Ich arbeitete in Pyridin, Acetanhydrid und Eisessig, sowohl in der Wärme wie auch in der Kälte. Ich konnte zwar eine Grünfärbung beobachten, doch gelang es mir nie, ein festes Produkt zu fassen.

Alle in dieser Arbeit bis jetzt besprochenen Farbstoffe sind salzartige Verbindungen, also Cyaninfarbstoffe, bei denen das Kation als Träger der Farbe auftritt. Eine weitere Gruppe der Methinfarbstoffe sind die Merocyanine, die sich von den Cyaninen durch ihre nicht salzartige Struktur unterscheiden. Die Merocyanine werden dargestellt durch Kondensation eines Aldehyds, Ketons oder eines funktionellen Derivates einer Carbonylgruppe mit einer Substanz, die eine aktive Methyl- oder Methylengruppe trägt. Wenigstens eine der beiden Komponenten besteht aus einem aromatischen, meist auch heterocyclischen System. In unserer Acridinreihe beobachtete H. Rikli (2) die Bildung einer Anzahl von Merocyaninen, indem er den 10-Methyl-9-methylendihydro- ω -aldehyd mit Cyanessigester, Malondinitril, Phenylmethylpyrazolon, Barbitursäure, Indandion u.a. kondensierte. Mit Malondinitril, bzw. Indandion erhielt er folgende Merocyanine:



Schon lange ist bekannt, dass α -Picolin mit Benzaldehyd in Acetanhydrid zu α -Stilbazol kondensiert werden kann:

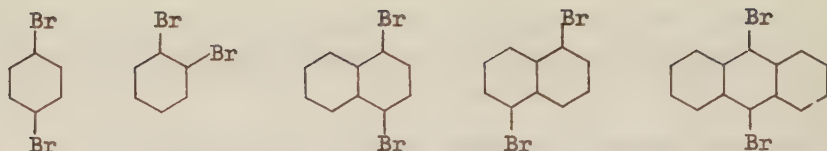


Es war naheliegend, eine entsprechende Kondensation mit 9-Methylacridin an Stelle des Picolins zu versuchen.

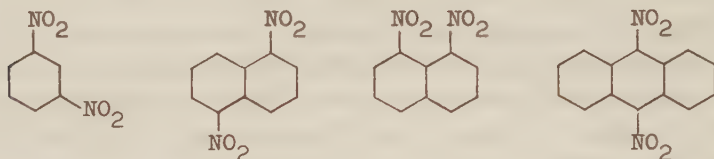
Wie bereits früher bemerkt wurde, rührt die Aktivität der Methylgruppe im α - und γ -Picolin, wie auch im Chinaldin und Lepidin davon her, dass das α -, bzw. γ -C-Atom infolge der elektronensaugenden Wirkung des Imino-Stickstoffs einen Elektronenmangel aufweist. Die Elektronenaffinität des Stickstoffs ist grösser als die des Kohlenstoffs; die Doppelbindungselektronen werden deshalb näher an den Stickstoff herangezogen und in α -, bzw. γ -Stellung tritt Elektronenmangel ein. Die Kohlenstoffatome in α - und γ -Stellung nähern sich ein wenig dem Carbenium-Zustand. Bei diesen Körpern ist jedoch, verglichen mit den entsprechenden N-Alkylhalogeniden der Carbenium-Zustand nur sehr schwach ausgebildet; er genügt aber, eine gewisse, allerdings schwache Kondensationsfähigkeit zu verleihen.

Was hier für das γ -Picolin und das Lepidin gesagt wurde, trifft natürlich auch für das 9-Methylacridin zu. Beim 9-Methylacridin tritt jedoch noch ein weiterer Effekt in Erscheinung, der in der Reihe der Acene durch E. Clar (24) näher untersucht wurde.

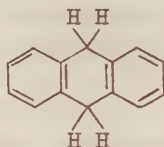
Es ist allgemein bekannt, dass der mittlere Benzolkern beim Anthracen bei Substitutionsreaktionen eine begünstigte Sonderstellung einnimmt. Diese Begünstigung nimmt bei Verlängerung der Kette durch weitere Anellierung von Benzolringen stark zu. Bei einer geradzahligen Kette wird jeweils einer der beiden mittleren Kerne betroffen. Es sei diese Erscheinung an einigen Beispielen erläutert: Die Einführung von 2 Bromatomen in das Benzol führt zu p- und o-Dibrombenzol, beim Naphthalin zu 1,4- und 1,5-Dibromnaphthalin; beim Anthracen, das sich wesentlich leichter bromieren lässt, erhalten wir nur das 9,10-Dibromanthracen:



Aehnlich erfolgt die Nitrierung:



Durch naszierenden Wasserstoff wird Benzol nicht angegriffen; Naphthalin wird in geringer Ausbeute zu 1,4-Dihydronaphthalin reduziert und Anthracen bildet leicht das meso-Dihydroanthracen.



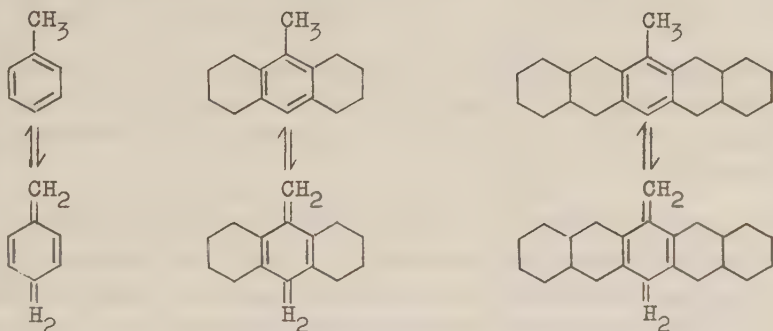
Besonders stark tritt die Sonderstellung des mittleren Kernes bei den Phenolen in Erscheinung. Beim Phenol selbst und ebenso beim α -Naphthol ist eine Keto-Form nie isoliert worden. Beim Phenol des Anthracens ist die tautomere Keto-Form, das Anthron, bereits beständiger wie die Enol-Form, das Anthranol:



Beim entsprechenden Pentacen-Derivat ist nur noch die Keto-Form beständig, die Enol-Form ist unbekannt.

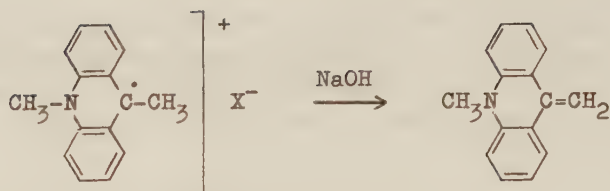
Ähnliches gilt für die Chinone. Das Benzochinon ist unbeständig und wird leicht zum Hydrochinon reduziert. Das Anthrachinon ist sehr stabil und die Reduktion erfolgt weniger leicht, während das Pentacenchinon nicht mehr verküppbar ist.

Dem 9-Methylacridin am nächsten stehen die Methylacene. Bei den niederen Methylacenen, z.B. beim 9-Methylantracen, ist die der Enolform analoge Methylform stabil. Die der Ketoform entsprechenden Methylendihydrokörper haben sich nicht fassen lassen. Beim Methylpentacen gelang es dagegen E. Clar 1949 ein völlig stabiles 6-Methylen-6,13-dihydropentacen zu fassen. Hier ist das 6-Methylpentacen die instabile Form.

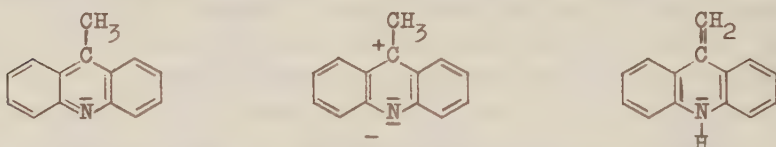


Aus all dem geht hervor, dass mit zunehmendem Anellierungsgrad die Dihydro-Struktur an Beständigkeit zunimmt. Der mittlere Benzolkern verliert seinen aromatischen Charakter; er entartet und hat die Neigung in die p-chinoide Form überzugehen. Damit gleichen sich diese kondensierten Ringsysteme in Bezug auf den mittleren Kern den Olefinen an.

Wie beim 9-Methylantracen ist auch beim 9-Methylacridin das entsprechende Methylendihydro-Derivat instabil und bis jetzt nicht isoliert worden. Das 9-Methylen-10-methyl-acridin ist jedoch bekannt und wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Dimethylacridiniumsalzes mit NaOH erhalten:



Aber beim 9-Methylacridin treten schon Reaktionen auf, die darauf hindeuten, dass wenigstens zu einem kleinen Teil Tautomerisierung stattfinden kann im Sinne des Formelbildes:

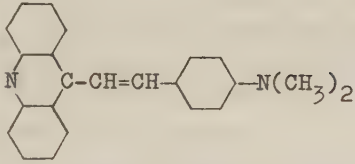
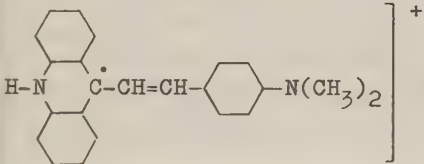
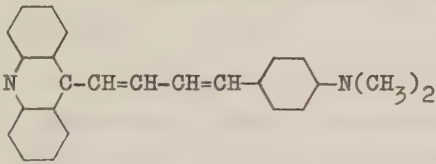
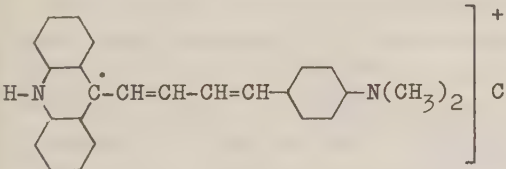


Der Effekt rührt wohl daher, dass durch die Anellierung der mittlere Ring polarisiert wird in Richtung auf ein Carbenium-Azeniat-Betain, das sich dann zum Methylenldihydrokörper tautomerisiert.

So wird die durch A.E. Porai-Koschitz und A.A. Kharkharov (14) beobachtete Tatsache verständlich, dass das 9-Methylacridin in essigsaurer Lösung zu kuppeln vermag. Die Kupplungsfähigkeit des 9-Methylen-10-methyldihydroacridins, das in einer Lösung des Dimethylacridiniumsalzes stets zu einem geringen Teil entstanden ist, hatten R. Wizinger und B. Cyriax (15) schon vor rund 20 Jahren festgestellt (siehe auch M. Seyhan (16)).

Es gelang mir, das 9-Methylacridin in Acetanhydrid mit Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylaminozimaldehyd zu kondensieren. Bessere Ausbeuten werden erhalten in einem Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig. Die entstehenden Mero-cyanine sind orangegelb bis orange, die Salze dagegen kobaltblau. Tabelle 4 gibt einen Ueberblick über die erhaltenen Produkte.

Tabelle 4

	Absorptionsmaximum in mμ	Lösungsfarbe
	XXIVa	
	Pyridin	
	434	
	orangegelb	
	XXIVb	
	Eisessig	
	600	
	rotst. kobaltblau	
	XXVa	
	Pyridin	
	440	
	orange	
	XXVb	
	Eisessig	
	615	
	kobaltblau	

Die beiden Perchlorate wurden erhalten bei der Kondensation in Gegenwart von Eisessig. Es bilden sich dann sofort die blauen Acetate und nach Zugabe von Natriumperchlorat können die Perchlorate mit Aether ausgefällt werden. Beim Arbeiten in Acetanhydrid allein entstehen braune Lösungen, d.h. das freie Dimethylaminostyrylacridin im Falle des Dimethylaminobenzaldehyds.

Folgende kleine Zusammenstellung orientiert über die erhaltenen Ausbeuten:

In Acetanhydrid allein	XXIV a	54 %	XXVa	25 %
" " und Eisessig	XXIV b	80 %	XXVb	81 %

Es ist noch zu bemerken, dass während der Reaktion aus Acetanhydrid Essigsäure entsteht, die den weiteren Verlauf der Reaktion begünstigt. Ohne dies würden die Ausbeuten, die bei der Kondensation in Acetanhydrid allein gewonnen werden, noch geringer sein.

Von Interesse dürfte noch ein Vergleich der Schmelzpunkte dieser Substanzen sein. Meistens wird bei einer Vergrößerung des Moleküls ein Steigen des Schmelzpunktes beobachtet, und bei Salzen liegt der Schmelzpunkt in der Regel höher als bei den entsprechenden Säureabspaltungsprodukten. Hier sind diese Verhältnisse gerade umgekehrt:

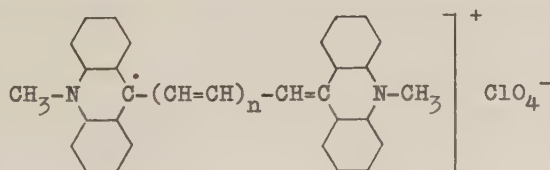
Salze: XXIVb Smp. 216-217°	Merocyanine: XXIVa Smp. 251-253°
XXVb " 144-150°	XXVa " 180-182°

Ich versuchte auch Benzaldehyd, Zimtaldehyd und deren p-Methoxy-Derivate mit 9-Methylacridin zur Reaktion zu bringen. Als Kondensationsmittel verwendete ich Acetanhydrid mit oder ohne Säurezusatz, aber auch Phosphoroxychlorid. In allen diesen Fällen traten Farbänderungen ein. Die Färbungen waren aber nicht sehr intensiv. Es dürfte also Kondensation erfolgt sein, aber nur in geringem Umfang, und es gelang mir nicht, die Produkte zu fassen. Die aufgetretenen Lösungsfarben in Acetanhydrid-Eisessig waren folgende: Bei der Kondensation mit

Benzaldehyd	braungelb
Anisaldehyd	orange
Zimtaldehyd	bräunlich rotorange
p-Methoxyzimtaldehyd	orangerot

Nach den ausführlichen Besprechungen der Synthesen der einzelnen Farbstoffe soll nun untersucht werden, was in Bezug auf Konstitution und Farbe dieser Körper ausgesagt werden kann. Es sind vor allem zwei Dinge, die uns hier interessieren: einmal die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei einer Verlängerung der Methinkette - "Vinylen-Sprung" - bei den symmetrischen und unsymmetrischen Acridinmethinen und dann der Einfluss der Auxochrome.

Zunächst betrachten wir den Vinylen-Sprung bei den symmetrischen Acridinmethinen XX - XXIII (Tabelle 3). Wie bereits früher gesagt, wurde häufig beobachtet, dass der erste Vinylen-Sprung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen bis zu 150 mμ bewirkt, jeder folgende dagegen nur noch eine solche von rund 100 mμ. Die folgende kleine Zusammenstellung orientiert über die Grösse des Vinylen-Sprungs:



	λ_{max}	Differenz
n = 0	680 mμ	
n = 1	805 mμ	120 mμ
n = 2	910 mμ (740 mμ)	105 mμ
n = 3 (?)	(710 mμ)	

Der Sprung vom Tri- zum Pentamethin steht gut im Einklang mit der Regel, derjenige vom Mono- zum Trimethin ist mit 120 mμ etwas gering. Diese Abweichung wird jedoch öfters beobachtet, so z.B. auch in der Chinolinreihe (siehe unten). Für das Heptamethin war das Absorptionsmaximum bei etwa 1020 mμ zu erwarten; der gemessene Wert liegt aber bei 705-710 mμ. Wie bereits weiter oben angedeutet, besteht die an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit, dass wir es hier nicht mit dem Heptamethin selbst, sondern mit einem Umwandlungsprodukt zu tun haben.

Die Absorptionskurven der symmetrischen Acridincyanine sind, mit Ausnahme derjenigen des Trimethins, relativ flach, besonders die des "Heptamethins". Es ist denkbar, dass es sich bei dem von mir dargestellten Körper nicht um das erwartete Heptamethin handelt, obwohl die Analysenresultate gut mit dessen Summenformel übereinstimmen und das Produkt in gut kristallisierter Form vorliegt. Denkbar wäre aber auch, dass sich das Farbsalz in Lösung in irgend einer Weise verändert; z.B. könnte man sich eine Disproportionierung des Salzes in ein Diperchlorat und in die entsprechende Allen-Verbindung vorstellen. Derartige Allene verändern sich rasch weiter. Diese letztere Annahme stützt sich auf eine Beobachtung beim Pentamethin: Die Absorptionskurve dieses Farbsalzes steigt bis 740 m μ an und hat hier ein erstes Maximum. Nach erneutem Ansteigen zeigt die Kurve ein zweites Maximum bei 910 m μ und fällt dann rapid ab. Dieses erste Maximum deutet möglicherweise darauf hin, dass auch das Pentamethin in Lösung eine teilweise Veränderung erfährt; das erste Maximum würde also durch die dabei entstehende Substanz bewirkt. Sowohl die Absorptionskurve des Mono-, wie auch die des Trimethins weisen im sichtbaren Gebiet nur je ein Maximum auf. Auf jeden Fall müssen wir das "Heptamethin" einstweilen beiseite lassen.

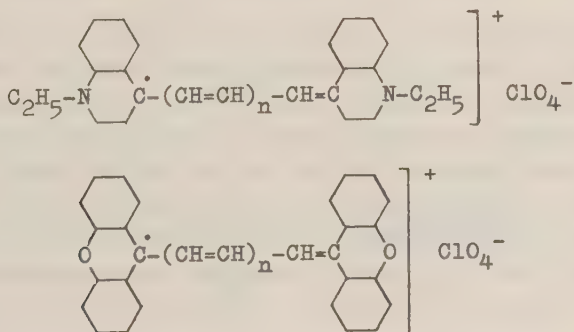
Das Monomethin XX muss noch besonders betrachtet werden. Wie das Kugelkalottenmodell zeigt, sollte das Molekül durch eine starke sterische Hinderung an einer planaren Einstellung gehindert und dadurch die C=C Doppelbindung und der zweite Acridin-Ring verdreht sein. Das Resonanzsystem wäre unterbrochen und damit würde ein Ausgleich der Elektronendichte verunmöglicht sein. Wir sollten also deswegen einen starken hypsochromen Effekt gegenüber dem Trimethin zu erwarten haben. Dazu im Widerspruch steht aber die tiefe Farbe des Monomethins, dessen Absorptionsmaximum ja bei einer Wellenlänge von 680 m μ gefunden wurde.

L.G.S. Brooker (17) erklärt nun diesen Widerspruch damit, dass in solchen Fällen ein Molekül doch zur Einnahme einer planaren

Lage gezwungen sein kann. Die Kalottenmodelle sind starr, während in Wirklichkeit die Atome bis zu einem gewissen Grade deformiert werden können. Es kann also unter Umständen doch koplanare Einstellung noch eintreten, wo es im Modell nicht mehr möglich erscheint. Freilich herrscht dann im Molekül eine gewisse Spannung, d.h. die Partikel ist energiereicher als bei völlig zwangloser Einstellung der Koplanarität. Es wird in einem solchen Falle nicht die ganze Resonanzenergie frei, und es bedarf einer geringeren Energiezufuhr, um die Valenzelektronen auf eine höhere Quantenbahn zu heben. Die für die Farbe verantwortlichen π -Elektronen sprechen schon auf energieärmere Photonen an, als dies sonst der Fall wäre. Mit anderen Worten: schon energieärmeres - also langwelliges - Licht, ist in der Lage, das unter Zwang aufrecht erhaltene Resonanzsystem zur Schwingung anzuregen. An Stelle des hypsochromen Effekts tritt also ein bathochromer Effekt.

Vielleicht erklärt es sich daher, dass der erste Vinylensprung bloss 120 m μ beträgt, statt der häufig beobachteten 150 m μ , weil das Monomethin bei etwas längeren Wellen absorbiert als es eigentlich sollte. Es sei aber scharf betont, dass diese Gedankengänge nur als Möglichkeit einer Deutung gewertet sein wollen. Es wird noch weiteres Vergleichsmaterial herbeizuschaffen sein, bevor man sagen darf, dass die Ansicht von Brooker volle Gültigkeit besitzt.

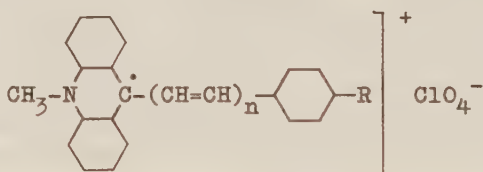
Wie unsicher die Verhältnisse noch sind, zeigt der Vergleich mit den Lepidincyaninen und den Cyaninen der Xanthylumreihe.



	Lepidin- reihe (18)	Xanthylum- reihe (19)	Acridin- reihe
n = 0	590 mμ	648 mμ	680 mμ
n = 1	710 "	703 "	805 "
n = 2	820 "	785 "	910 "
n = 3	930 "	865 "	

Beim Monomethin der Lepidinreihe ist die Spannung sicherlich geringer als in der Acridinreihe, und doch ist der erste Vinyl-Sprung wie in der Acridinreihe 120 mμ gross. In bester Uebereinstimmung mit der Hypothese von Brooker ist in der Xanthylumreihe der erste Vinyl-Sprung sehr niedrig, er beträgt nur 58 mμ, aber auch der zweite und dritte ist etwas niedriger als üblich, nämlich nur je 80 mμ gross !

Gehen wir nun über zur Betrachtung des Vinyl-Sprunges bei den unsymmetrisch gebauten Acridinmethinen des Typs:



	R = H	R = OCH ₃	R = N(CH ₃) ₂
n = 0	406 mμ		562 mμ
n = 1	444 mμ	478 mμ	650 mμ
n = 2	478 mμ	520 mμ	675 mμ

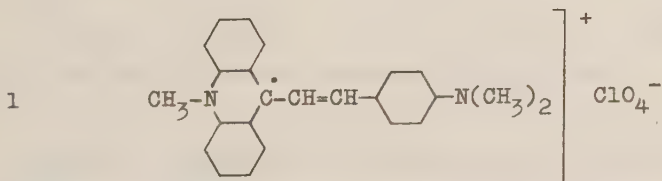
Bei den unsymmetrischen Polymethinen wissen wir bis heute nur, wie ebenfalls schon früher betont wurde, dass bei einer Kettenverlängerung ein bathochromer Effekt erzeugt wird und dass dieser mit länger werdender Kette in einer konvergenten Reihe abnimmt. Diese Tatsache finden wir aus obiger Tabelle erneut bestätigt. Die Konvergenz ist bei den unsubstituierten Salzen, wo also R = H, sehr gering; bei den Salzen mit dem starken Auxochrom R = N(CH₃)₂ ist sie dagegen sehr ausgeprägt. In der Reihe R = OCH₃ fehlt leider die Substanz mit n = 0. Aus obiger

Tabelle stellen wir fest, dass der Grad der Konvergenz abhängig ist vom Auxochrom am Phenylkern, d.h. der Abfall des bathochromen Effektes ist bei Verlängerung der Methinkette umso grösser je stärker die Auxochromwirkung des Substituenten ist.

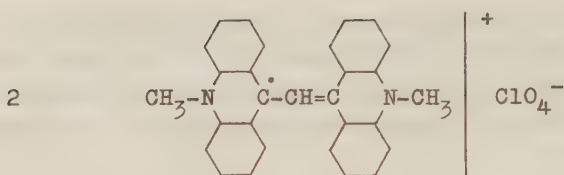
Umgekehrt können wir aus obiger Tabelle entnehmen, dass die Wirkung eines Auxochroms von der Länge der Methinkette, also von der Zahl konjugierter Doppelbindungen innerhalb des Resonanzsystems, abhängt. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen, die wir erhalten, wenn wir von den Grundkörpern mit $R = H$ zu den Farbsalzen mit $R = OCH_3$ übergehen, ist für $n = 1$: 34 mμ, für $n = 2$: 42 mμ. Gehen wir über von $R = H$ nach $R = N(CH_3)_2$, so verschiebt sich das Maximum nach längeren Wellen für $n = 0$ um 156 mμ, für $n = 1$ gar um 206 mμ und für $n = 2$ noch um 197 mμ. Auf die Wirkung weiterer Auxochrome, insbesondere bei den Styrylacridin-Derivaten, soll weiter unten zurückgekommen werden. An dieser Stelle sei nochmals betont, dass sich die Wirkungen der Kettenverlängerung und des Auxochroms gegenseitig beeinflussen und sich nicht einfach addieren lassen.

Ziehen wir noch einen Vergleich zwischen den unsymmetrischen Dimethylaminophenylacridinmethinen, den symmetrischen Acridin-cyaninen und den von H. Schmidt (20) an unserem Institut bearbeiteten symmetrischen Dimethylaminophenylmethinen.

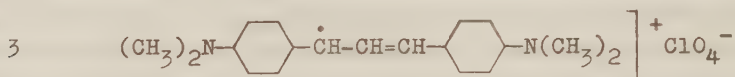
Das Farbsalz



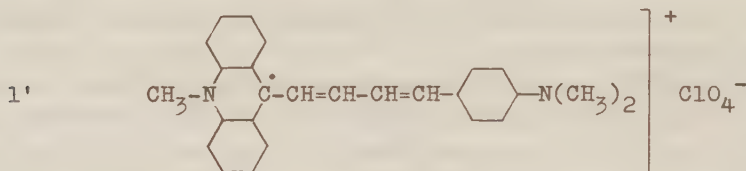
stellt einen Mischtyp dar vom Acridiniummonomethin



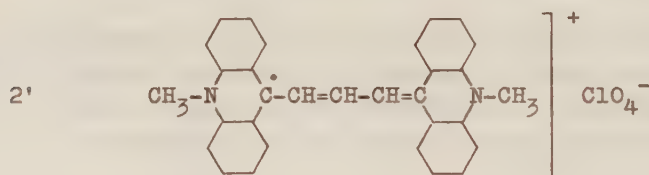
und dem Monovinylhomologen des Michlerschen Hydrols aus:



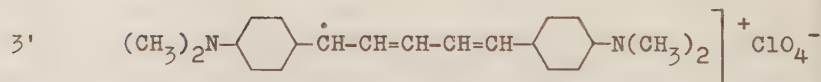
Entsprechend ist das nächst höhere Vinylhomologe



das Bindeglied zwischen



und



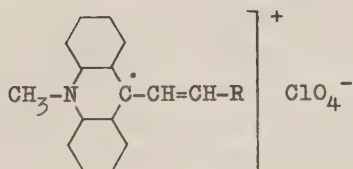
Die gemessenen Absorptionsmaxima dieser Salze betragen

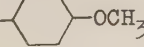
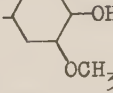
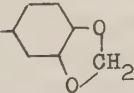
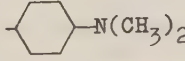
	arithmetisches Mittel aus 2 + 3		arithmetisches Mittel aus 2' + 3'
1	650 mμ	1'	675 mμ
2	680 "	2'	805 "
3	690 "	3'	790 "
	685 mμ		797,5 mμ

Die Differenz des gemessenen Wertes von 1 zum arithmetischen Mittel aus 2 und 3 beträgt 35 mμ, der von 1' zum arithmetischen Mittel aus 2' und 3' rund 125 mμ.

Wir sehen also, dass hier mit fortschreitender Kettenlänge der hypsochrome Abfall vom arithmetischen Mittel ausserordentlich rasch grösser wird. Es wäre nun sehr interessant zu sehen, ob dieses Phänomen bei höheren Vinylhomologen im gleichen Verhältnis sich weiter entwickelt und insbesondere festzustellen, ob schon nach wenigen Gliedern ein Höchstwert für das λ_{max} erreicht wird, oder ob gar eine weitere Verlängerung der Methinkette einen hypsochromen Effekt hervorruft.

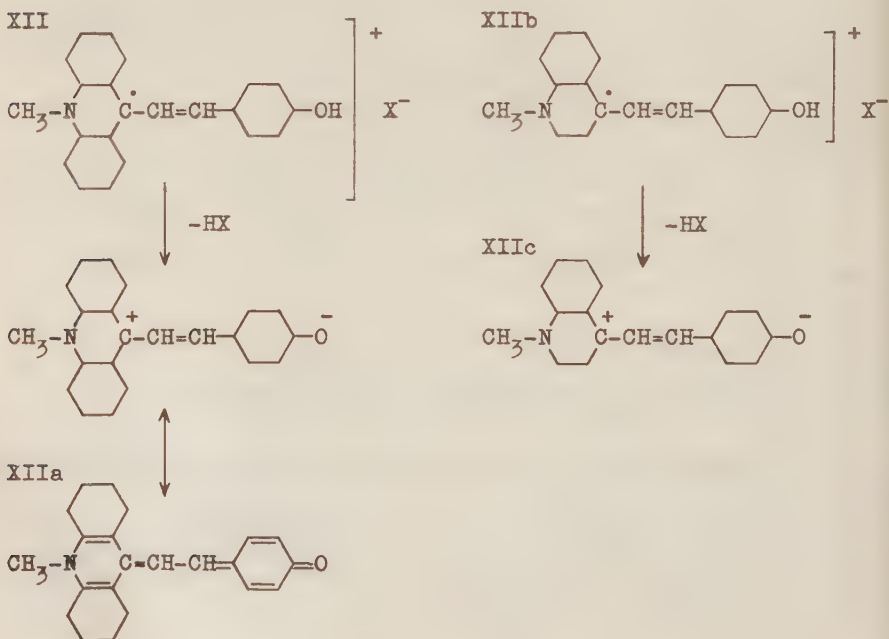
Es soll nun die wichtige Gruppe der Styrylacridincyanine noch näher untersucht werden. In der folgenden Tabelle sind die Farbsalze im Sinne des zunehmenden bathochromen Charakters geordnet:



	R	λ _{max}		R	λ _{max}
IX		444 mμ	XII		500 mμ
X		478 mμ	XIII		508 mμ
XV		482 mμ			
XI		486 mμ	XIV		650 mμ

Die Reihenfolge der Auxochrome hält sich im üblichen Rahmen. Besonderes Interesse dagegen beansprucht das Farbsalz mit der -OH Gruppe als Auxochrom. Dieses spaltet unter dem azidifizierenden Einfluss des Chromophors leicht H-Ionen ab, wobei das rotorange gefärbte Farbsalz XII in das blaue Säureabspaltungsprodukt XIIa übergeht. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich dabei von 500 m μ nach rund 580 m μ ; das -O $^-$ nähert sich damit in seiner Auxochromwirkung der Dimethylaminogruppe im Farbsalz XIV mit einem Maximum von 650 m μ . Es wird bei diesem Farbsalz jedoch nicht die voll aufpolarisierte Betainform erreicht, sondern die Struktur dieser Substanz nähert sich bis zu einem gewissen Grad der chinoiden Form. Für diese Annahme spricht, wie ich dies schon früher ausführte, die relativ gute Löslichkeit in den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Aether.

Diese Ansicht wird auch bei einer Gegenüberstellung des Acridin- und des Chinolin-Derivats unterstützt:



Die Absorptionsmaxima wurden im Falle der Cyanine in Eisessig, bei den Säureabspaltungsprodukten in Chloroform aufgenommen:

Acridinreihe	$\lambda_{\max}$	Chinolinreihe	$\lambda_{\max}$
XII	500 m μ	XIIb	432 m μ
XIIa	<u>582 mμ</u>	XIIc	<u>620 u. 670 mμ</u>

Bathochromer Effekt: 80 m μ ca. 190 u. 240 m μ

Der bathochrome Effekt ist also in der Chinolinreihe sehr viel grösser als in der Acridinreihe, was auf eine grössere Resonanzfähigkeit und damit auf die stärkere Annäherung an die Betainstruktur schliessen lässt. Andererseits ist beim Acridin-Derivat die chinoide Struktur durch den früher besprochenen Anellierungs-Effekt begünstigt.

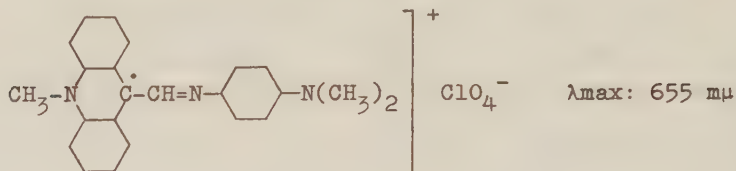
Die relativ tiefe Farbe des Kondensationsproduktes vom Dimethylacridiniumsalz und Furfurol XV überrascht auf den ersten Blick, da das Sauerstoffatom über ein einziges C-Atom direkt mit der Methinkette verbunden ist. Bei näherer Betrachtung fällt aber auf, dass eine Resonanz nur über den weiteren Weg mit zwei Doppelbindungen stattfinden kann. Wir haben demnach die gleiche Anzahl C=C Bindungen wie im Methoxy- und Oxy-Derivat (X, XII) und infolge dessen liegt das Furfurol-Derivat farbmassig zwischen diesen beiden Körpern.



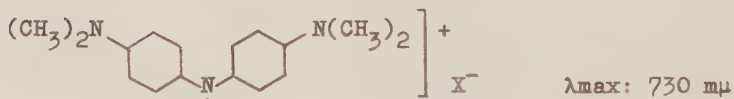
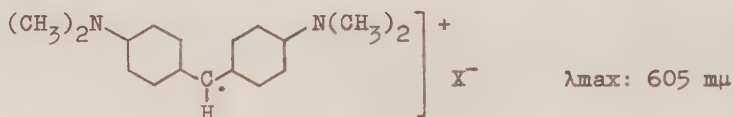
(Aus Gründen der Einfachheit wurde im Formelbild das Anion weggelassen)

Dass ein Auxochrom in m-Stellung wie in den Farbsalzen XI und XIII nur einen sehr schwachen bathochromen Effekt erzeugt, ist eine altbekannte Tatsache, und es braucht an dieser Stelle wohl kaum näher darauf eingegangen zu werden.

Der bathochrome Effekt beim Uebergang vom Dimethylamino-styryl-Derivat XIV zum Azomethin XIX

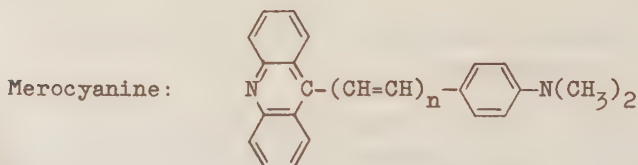


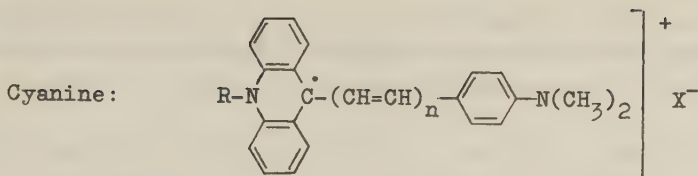
beträgt nur 5 mμ. Dies ist ausserordentlich auffallend, weil in anderen Reihen der Ersatz einer positiv induzierten Methingruppe durch ein Stickstoffatom sehr stark bathochrom wirkt. Es sei nur erinnert an das klassische Beispiel: Michlers Hydrolblau - Bindschädlers Grün:



Im vorliegenden Fall dürfte der geringe bathochrome Effekt mit der starken Assymetrie zusammenhängen.

Es sollen nun noch die Farbstoffe XXIV und XXV (Tabelle 4) - als Salze und als Merocyanine - mit den entsprechenden N-Methylcyaninen verglichen werden. Es handelt sich dabei um folgende Typen:





Die Merocyanine haben eine einseitig festgelegte chinoide Struktur, die Resonanzfähigkeit ist deshalb gering. Deshalb weisen sie auch nur eine schwache Färbung auf. Ihre Absorptionsmaxima wurden in Pyridin, die der Cyanine in Eisessig ermittelt.

	Merocyanine	Cyanine	
		R = H	R = CH ₃
	λ_{max}	λ_{max}	λ_{max}
n = 1	434 m μ	600 m μ	650 m μ
n = 2	440 m μ	615 m μ	675 m μ

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass der "Vinylen-Sprung" bei diesen Merocyaninen nur wenige m μ beträgt. Durch Anlagerung von Säure erleben wir eine äusserst starke Farbvertiefung, sie geht von orangegelb nach blau. Es ist dies die Folge des Ueberganges vom chinoiden Zustand in den Carbenium-Zustand oder genauer ausgedrückt in ein System, in welchem ein Ausgleich der Elektronendichte zwischen Carbenium- und Imoniumzustände und damit Resonanz möglich ist. Die Anlagerung eines Halogenalkyls an das Merocyanin bringt eine weitere erhebliche Farbvertiefung mit sich. Die beiden Cyanine mit R = CH₃ und n = 1, bzw. n = 2 (XIV und XVIII) sind zwar noch immer blau, ihr Absorptionsmaximum ist aber immerhin um 50 m μ , bzw. 60 m μ nach längeren Wellen verschoben. Diese Erscheinung rührt daher, dass der Elektronenmangel des Carbenium-C-Atoms durch das freie Elektronenpaar der ringschliessenden N-CH₃ Gruppe weit weniger abgesättigt wird als bei der N-H Gruppe. Diese Erscheinung hat dieselbe Ursache, die für die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit des 9-Methylacridins, dessen Salzes und dem 9,10-Dimethylacridiniumsalz verantwortlich ist und an einer anderen Stelle dieser Arbeit schon behandelt wurde.

Das Gebiet der Acridinmethine hat neben im Prinzip voraus-schaubarer Tatsachen eine Reihe von Beobachtungen aufzuweisen, so dass eine Fortsetzung der Untersuchungen sich lohnt.

Zusammenfassung

1. Durch Kondensation von N-Methylacridon mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen werden mehrere Phenylacridiniumsalze aufgebaut mit Auxochrom in p-Stellung des 9-ständigen Phenylrestes. Die auffallend tiefe Farbe dieser Verbindungen wird theoretisch gedeutet. Es wird beobachtet, dass N-Methylacridiniumsalz mit Dimethylanilin unter selbst-tätiger Dehydrierung in 9-p-Dimethylaminophenyl-10-methyl-acridiniumsalz übergeht.
2. Aus 9,10-Dimethylacridiniumsalzen und aromatischen Aldehyden sowie Zimtaldehyden werden Acridinhemicyanine dargestellt. Es wird festgestellt, dass auch das 9-Methylacridin selbst mit reaktionsfähigen Aldehyden zu kondensieren vermag.
3. 9,10 Dimethylacridiniummethylsulfat lässt sich durch Erwärmen in Essigsäureanhydrid bequem in 10-Methyldihydroacridin-9-methylen- ω -sulfosäure überführen.
4. Die bisher unbekannten symmetrischen Acridincyanine werden synthetisiert. Das Mono-, Tri- und Pentamethin haben normale Struktur. Bei der Bildung des Heptamethins scheint eine Isomerisierung einzutreten.
5. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe werden besprochen. Es ergeben sich einige neue Problemstellungen.

Praktischer Teil

Die im praktischen Teil angegebenen Schmelzpunkte wurden im Kupferblock ermittelt. Bei den meisten Substanzen tritt während des Schmelzens Zersetzung ein.

Betreffend den Angaben über Löslichkeit und Farbe sei folgendes voraus geschickt: Wenn nichts anderes angegeben ist, sind die Substanzen unlöslich oder höchstens spurenweise löslich in Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser; leicht löslich dagegen in verdünnten Mineralsäuren und besonders in konzentrierter Schwefelsäure und zwar mit gelber bis höchstens oranger Farbe. Chloroform und Aceton lösen die Produkte mässig gut und mit der gleichen Lösungsfarbe wie Aethanol. Die Löslichkeiten beziehen sich auf Zimmertemperatur.

Von einigen Farbstoffen wurden ausser den Perchloraten auch die Chloride zur Verwendung für Färbeversuche dargestellt. Eine Musterkarte mit 1-proz. Ausfärbungen dieser Farbstoffe auf Seide ist dem Original dieser Arbeit beigelegt.

Die Analysen wurden durch Herrn August Peisker, Mikroanalytisches Laboratorium in Brugg ausgeführt. Die Aufnahme der Absorptionskurven zur Feststellung der Absorptionsmaxima erfolgte mittels eines Beckman-Spektrometers DU am Institut für Farbenchemie der Universität Basel und wurde ausgeführt durch Fräulein R. Rothpletz und Fräulein E. Meyer. Für die in vorbildlicher Weise geleistete Arbeit möchte ich an dieser Stelle Fräulein Rothpletz, Fräulein Meyer und Herrn Peisker herzlichst danken.

N-Methylacridon

[vergl. H. Rikli (2)]

Zu einer Lösung von 350 g Kaliumferricyanid in 4 Liter Wasser gibt man 200 g Kaliumhydroxyd und kühlt das Ganze durch Zugabe von 1 kg Eis. Sodann lässt man unter starkem Rühren innerhalb

von etwa 15 Min. eine Lösung von 145 g N-Methylacridinium-methylsulfat in 1 Liter Wasser zutropfen. Dabei bildet sich ein gelber, flockiger Niederschlag. Man rührt noch während 2 Std. und lässt dann über Nacht stehen, nutscht ab und wäscht mit Wasser aus. Der Kuchen wird zerkleinert und mit 1,5 Liter Aethanol 15 Min. ausgekocht. Nach Stehen über Nacht wird das Produkt abgenutscht und mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen. Ausbeute: 84 g = 91,5 % d.Th., Smp.: 198°. Durch Einengen des Filtrats lassen sich weitere 5 g (5,5 %) gewinnen. Zur weiteren Reinigung werden 84 g Rohprodukt in 3,5 Liter siedendem Aethanol gelöst und durch einen Heiztrichter filtriert. Aus dem Filtrat fällt das N-Methylacridon in langen, hellgelbgrünen Nadeln aus. Smp. 203° (korr.).

Das N-Methylacridon ist leicht löslich in konz. Schwefelsäure und Eisessig mit hellgelber Farbe und grüner, in kaltem Alkohol schwer löslich mit blauer Fluoreszenz; in Aether und Wasser ist es praktisch unlöslich.

9-Methylacridin aus Diphenylamin über Acetyldiphenylamin

Acetyldiphenylamin

[vergl. Claus (21)]

300 g Diphenylamin werden in 240 g Acetanhydrid gelöst und auf dem Wasserbad 3-4 Std. erwärmt. Die Lösung färbt sich zuerst gelb, dann orange und später dunkel braunrot. Dann engt man die Lösung am Vakuum auf etwa 1/3 des ursprünglichen Volumens ein und lässt über Nacht stehen. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird abgenutscht, gut abgepresst und mit Aethanol, dann mit Aether gewaschen. Die Ausbeute an fast farblosen Kristallen beträgt 241 g. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Aether lassen sich weitere 41 g gewinnen. Gesamtausbeute 282 g = 75,5 % d.Th..

Das so gewonnene Acetyldiphenylamin lässt sich ohne weitere Reinigung zur Darstellung des 9-Methylacridins verwenden.

9-Methylacridin

[vergl. H. Rikli (2)]

In einem 500 cc-Rundkolben, der mit einem Luftkühler versehen ist, werden 160 g (0,76 Mol) Acetyldiphenylamin, 172 cc Eisessig und 320 g wasserfreies Zinkchlorid im Luftbad während 24 Std. auf 230° erhitzt. Nach etwa 4 Std. wird die Verbindung zwischen Kolben und Kühler etwas gelöst, so dass ein Teil des Eisessigs abdestillieren kann. Nach weiteren 12-15 Std. wird der Kühler ganz entfernt. Das Reaktionsgemisch ist anfangs gelb, dann orange. später grün und zuletzt schwarz gefärbt.

Die heisse Schmelze wird in dünnem Strahl unter starkem Rühren in eine siedende Lösung von 50 cc konz. Schwefelsäure in 1450 cc Wasser gegossen. Die teerige Masse wird noch 30-60 Min. ausgekocht. Die gelbe Lösung giesst man noch siedend heiss durch ein Faltenfilter, während der Rückstand mit je der gleichen Menge verdünnter Schwefelsäure, wie eber angegeben, noch 7mal ausgekocht wird. Die Filtrate werden mit konz. Ammoniak so lange versetzt als noch ein gelber, flockiger Niederschlag ausfällt. Man lässt über Nacht stehen und nutscht dann ab. Der Niederschlag enthält noch grössere Mengen Zinkhydroxyd, das durch mehrmaliges Auswaschen mit konz. Ammoniak entfernt wird. Das Produkt wird in 1,4 Liter Aethanol unter Erwärmen gelöst und mit einer heissen Lösung von 160 g Weinsäure in 1,1 Liter Aethanol versetzt. Das Tartrat des 9-Methylacridins fällt in feinen, gelben Kristallen aus. Diese werden abgenutscht und mit Aethanol, dann mit Aether gewaschen. Das Tartrat wird insgesamt in 9-10 Liter siedendem Wasser gelöst und heiss filtriert. Zum Filtrat gibt man eine Lösung von 140 g Soda (wasserfrei) in 600 cc Wasser, wobei das 9-Methylacridin als hellgelbes Pulver ausfällt. Dieses wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 83 g (56,5 % d.Th.).

Zur weiteren Reinigung wird aus Aceton umkristallisiert. Da sich dabei die Kristalle gerne an der Kolbenwand festsetzen und eine Kruste bilden, muss rasch abgekühlt werden unter ständigem Kratzen und Umschütteln. Auf diese Weise fällt das Produkt in blassgelben, feinen Nadeln aus. Ausbeute an Reinprodukt 67,5 g (46 % d.Th.), Smp.: 119-121°.

9,10-Dimethylacridinium-methylsulfat

[vergl. H. Rikli (2)]

Unter Erwärmen werden 78 g 9-Methylacridin in 300 cc Benzol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine solche von 66,4 g oder 50 cc Dimethylsulfat in 100 cc Benzol und erhitzt das Reaktionsgemisch während 2 1/2 Std. am Rückfluss. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene braune Kristallmasse abgenutscht, mit Benzol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält so 92,5 g Dimethylacridiniummethylsulfat in feinen gelben Nadeln, die sich bei 214–216° zersetzen. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 11 g gewinnen. Gesamtausbeute: 103,5 g = 80 % d.Th..

Das Produkt löst sich leicht in Eisessig und konz. Schwefelsäure mit starker grüner Fluoreszenz und grünlich gelber Farbe; es ist ebenfalls gut löslich unter Gelbfärbung in Aethanol und Wasser, unlöslich in Aether.

9,10-Dimethylacridinium-perchlorat

10 g 9,10-Dimethylacridinium-methylsulfat werden in 200 cc heissem Methanol gelöst und versetzt mit einer Lösung von 4,5 g Natriumperchlorat in 30 cc Methanol. Das Salz fällt sofort in feinen, gelben Kristallen aus und zersetzt sich bei 230–240°. Ausbeute: 9,0 g = 93,5 % d.Th..

Das Perchlorat ist in Alkohol schwer, in Eisessig etwas besser löslich mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz.

9-4'-Dimethylaminophenyl-10-methylacridinium-perchlorat (I)

Aus N-Methylacridon

5,5 g N-Methylacridon werden in 25 g (8-facher Ueberschuss) Dimethylanilin gegeben, wobei teilweise Lösung erfolgt. Unter Umschütteln werden 10 g Phosphoroxychlorid vorsichtig zugetropft. Die Reaktion setzt unter Violettfärbung sofort ein. Das Gemisch wird noch 1 1/2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt und dann nach dem Erkalten in 10 cc Wasser gegossen. Zur Entfernung

es überschüssigen Dimethylanilins wird die violette Lösung nach Zusatz von 110 cc 4n NaOH der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Erkalten befindet sich im Kolben eine blauschwarze, schlackenartige Masse. Die darüber stehende, noch stark violett gefärbte Lösung wird abdekantiert und mit weiterer 4n NaOH versetzt bis die wasserunlösliche Carbinolbase ausfällt. Die Carbinolbase wird durch Filtrieren von der alkalischen Flüssigkeit abgetrennt und zusammen mit dem Kolbenrückstand in 30 cc Eisessig gelöst. Man gibt zur tief violett gefärbten Lösung eine solche von 2,5 g NaClO_4 in 50 cc Wasser. Nach dem Abpuffern mit 100 cc 5n Natriumacetat-Lösung fällt fein kristalliner, blauer Niederschlag aus. Dieser wird abgenutscht und mehrmals mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat ist noch schwach gefärbt. Der Kristallbrei wird in 1000 cc siedendem Alkohol gelöst. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheiden sich grosse, nadelförmige Kristalle von blauvioletter Farbe und starkem, kupferrotem Metallglanz aus. Smp.: 218° (Zers.). Ausbeute: 3,9 g = 36 % d.Th.. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Fraktionen gewinnen: 3,3 g mit Smp. $206-207^\circ$, 2,3 g mit Smp. $203-206^\circ$ und 0,4 g mit Smp. 204° . Gesamtausbeute: 9,9 g oder 91 % d.Th..

Durch Umkristallisieren aus Aethanol lässt sich nur ein Produkt mit dem Smp. $205-208^\circ$ gewinnen. Werden Kristalle vom Smp. 218° aus Aethanol umkristallisiert, so resultiert ebenfalls ein Smp. von $205-208^\circ$. Durch Umkristallisieren einer Probe vom Smp. $203-206^\circ$ aus Eisessig bei Gegenwart von etwas Natriumacetat lässt sich der Smp. wieder auf 218° steigern.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$	Ber.	C 64,00	H 5,13	N 6,79	Cl 8,59 %
Smp. 218°	Gef.	C 64,36	H 5,15	N 6,85	Cl 8,66 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: gut löslich, permanganatfarben, λ_{max} 562 m μ
Aethanol: gut löslich, rotstichig blau, λ_{max} 566-568 m μ
Pyridin: sehr leicht löslich, blau

Diperchlorat (Ia)

Beim Lösen des Farbstoffperchlorats in Eisessig allein fällt aus der violetten Lösung ein gelber, kristalliner Niederschlag

aus. Ein gleichartiger Niederschlag entsteht, wenn zur Lösung des violetten Perchlorats Perchlorsäure oder Natriumperchlorat gegeben wird; dabei wird die ganze Lösung gelb. Das Verhalten der beiden gelben Substanzen zeigt, dass sie identisch sind. Sie sind praktisch unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in natriumacetathaltigem Eisessig mit violetter Farbe unter Rückbildung des Monoperchlorats. Die Schmelzpunkte sind unscharf und liegen bei 245-250° (Zers. beginnt bei 210-220°) und der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. In Wasser löst sich das Diperchlorat nur schwer unter Violettfärbung, leicht aber in verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe. Beim Umkristallisieren des Monoperchlorats aus Eisessig muss zur Verhinderung der Bildung des Diperchlorats stets Natriumacetat zugegen sein.

Zur Darstellung des Diperchlorats zwecks Analyse wird das Monoperchlorat in heissem Eisessig gelöst und so lange mit HClO_4 (60-proz.) versetzt, bis die violette Färbung deutlich nach gelb bis gelbbraun umschlägt. Der nach dem Erkalten der Lösung ausgefallene gelbe, kristalline Niederschlag wird abgenutscht und aus einem Gemisch von Ameisensäure und Eisessig im Verhältnis 2:1 und einigen Tropfen 60-proz. HClO_4 umkristallisiert.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$	Ber. C 51,47	H 4,32 %
	Gef. C 51,72	H 4,49 %

λ_{max} (Ameisensäure): 360 und 426 m μ

Chlorid

Das Perchlorat des Farbstoffs wird in Aethanol heiss gelöst und so lange mit Natronlauge versetzt bis die violette Färbung verschwunden ist. Die gelbbraune alkoholische Lösung wird mit Wasser verdünnt, die ausfallende Carbinolbase abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und in Eisessig aufgenommen. Zur violetten Lösung gibt man etwas NaCl gelöst in Wasser, verdünnt mit Wasser auf etwa das 4-fache des ursprünglichen Volumens und salzt dann mit gesättigter Kochsalzlösung. (Würde gleich viel gesättigte Kochsalzlösung in die Eisessiglösung gegeben, so würde hauptsächlich NaCl ausfallen). Zur weiteren Reinigung wird der abgenutschte Niederschlag in Aethanol gelöst, durch

Filterieren von ungelöstem NaCl befreit und vorsichtig mit Aether versetzt, wobei das Farbstoffchlorid in feinen Kristallen ausfällt. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: violettblau.

Aus N-Methylacridiniummethylsulfat

1. Acetanhydrid als Lösungsmittel:

1 g N-Methylacridiniummethylsulfat wird in 8 cc Acetanhydrid unter Erwärmen gelöst und dann 2,5 cc Dimethylanilin zugefügt. Die Lösung wird 1-2 Min. am Rückfluss erhitzt, dann 3 Tage bei Zimmertemperatur offen stehen gelassen und zeitweise umgeschüttelt. Beim Erwärmen wird die anfänglich bräunliche Lösung rasch blauviolett. Das überschüssige Acetanhydrid und Dimethylanilin werden am Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert. Den Rückstand löst man in 10 cc n-Propanol unter Erwärmen und gibt zur noch heißen Lösung eine solche von 0,5 g NaClO_4 in 10 cc Propanol. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser zur heißen Lösung fällt das Farbsalz als violetter Niederschlag aus. Dieser wird nach einigem Stehen abgenutscht, mit Propanol, zuletzt mit Aether gewaschen und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumacetat umkristallisiert. Das Produkt erhält man in feinen, blau-violetten Kristallen mit geringem Metallglanz. Ausbeute: 52 % d.Th., Smp.: 205-209°.

2. Pyridin als Lösungsmittel:

5 g N-Methylacridiniummethylsulfat werden in 35 cc Pyridin erwärmt, wobei sich das Salz grösstenteils löst und dazu unter Umschütteln 4,2 cc Dimethylanilin zugetropft. Sodann wird während 7 1/2 Std. am Rückfluss erhitzt. Die anfänglich braune Lösung wird rasch violett. Man lässt das Reaktionsgemisch noch 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen und filtriert von eventuell ausgeschiedenen Kristallen (Leukoverbindung ?) ab. Das Filtrat giesst man in 100 cc Wasser, gibt etwas NaOH zu und treibt mit Wasserdampf das Pyridin und überschüssige Dimethylanilin über. Den braunen Rückstand löst man in wenig Eisessig und setzt 2,8 g NaClO_4 , gelöst in Eisessig, zu. Ueber Nacht scheiden sich feine Kristalle mit kupferrotem Metallglanz aus. Smp.: 203-204°. Ausbeute: 1,7 g = 25 % d.Th.

3. Aethanol als Lösungsmittel:

1 g N-Methylacridiniummethylsulfat wird in 60 cc Aethanol gelöst, 2,4 g Dimethylanilin zugesetzt und das Ganze 30 Tage in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben (Inhalt 100 cc), mit einem Wattebausch lose verschlossen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch zeitweises Zugabe von Aethanol wird das Niveau im Kolben konstant gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit gibt man eine konzentrierte alkoholische Lösung von 1 g NaClO_4 zu und destilliert den Aethanol ab. Den öligen Rückstand verreibt man mit Ligroin zur Entfernung des überschüssigen Amins. Nach kurzem Stehen wird das Ligroin abdekantiert. Diese Operation wird einige Male mit jeweils frischem Ligroin, zuletzt mit Aether, wiederholt. Der Rückstand wird aus Aethanol umkristallisiert, wodurch man kleine Kristalle mit geringem Metallglanz erhält. Ausbeute: 0,83 g = 67 %. Smp.: 208-209°.

Die Farbstoffbildung ging auch in siedendem Methanol vor sich. 1 g Acridiniumsalz wurde mit 2,5 cc Dimethylanilin in 10 cc Methanol 4 Std. am Rückfluss erhitzt. Bei gleicher Aufarbeitung wie oben resultierte ein Produkt mit Smp. 214-217° und gutem, kupferrotem Metallglanz. Ausbeute: 0,4 g = 32 %.

9-4'-Diäthylaminophenyl-10-methylacridinium-perchlorat (II)

a) Aus N-Methylacridon

5,5 g N-Methylacridon werden in 33 cc Diäthylanilin suspendiert und 10 g Phosphoroxychlorid zugesetzt. Die sofort blau werdende Lösung wird auf dem Wasserbad 1 1/2 Std. erwärmt und nach dem Abkühlen in 10 cc Wasser gegossen. Man neutralisiert zuerst mit 80 cc 4n NaOH, dann mit fester Soda bis kein CO_2 mehr entweicht. Durch Wasserdampfdestillation wird dann das überschüssige Diäthylanilin übergetrieben. Man lässt erkalten, giesst die praktisch farblose wässrige Lösung vom blauschwarzen Rückstand ab und löst letzteren in 100 cc Eisessig. Zur tief violett-blauen Eisessiglösung gibt man 3 g NaClO_4 , gelöst in 20 cc Eisessig. Das Produkt fällt dann als grüner, feinkristalliner Niederschlag aus. Dieser besteht aus einem Gemisch von blauem Mono- und gelbem Diperchlorat. Der Niederschlag wird gewaschen mit

Eisessig, dann mit wenig Alkohol und umkristallisiert aus Aethanol. Das Monoperchlorat fällt dann in grossen, blauviolett-schwarzen Kristallen mit violettrotem Metallglanz aus. Smp.: 180-185°. Ausbeute: 7,6 g. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 1,6 g mit Smp. 180-183° gewinnen. Gesamtausbeute: 9,2 g = 79 %. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Aethanol erhält man das Farbsalz analysenrein. Smp.: 190-191°.

$C_{24}H_{25}O_4N_2Cl$	Ber. C 65,38 H 5,72 %
	Gef. C 65,41 H 5,88 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, grünstichig blau (teilweise Diperchloratbildung), λ_{max} 586 m μ

Eisessig + Natriumacetat: leicht löslich, kobaltblau

Aethanol: leicht löslich, kobaltblau

Pyridin : sehr leicht löslich, grünstichig blau

Chlorid

An Stelle des Perchlorats lässt sich auch das Chlorid fassen, indem man die blaue Eisessiglösung des Carbinols mit Wasser auf 200 cc verdünnt und zunächst 20 cc einer konz. Kochsalzlösung zugibt. Die Lösung wird grün (Gemisch von ein- und zweisäurigem Salz). Man fügt nun Natriumacetat zu bis die Lösung rein blauviolett geworden ist. Mit weiterer konz. Kochsalzlösung lässt sich dann das Chlorid in feinen Kristallen mit kupferrotem Metallglanz aussalzen. Ausbeute: 4,6 g = 46 %. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: blau.

b) Aus N-Methylacridiniummethylsulfat

Die Darstellung des Diäthylderivats nach dieser Methode wird analog der des Dimethylderivats durchgeführt.

1. Acetanhydrid als Lösungsmittel:

1 g N-Methylacridiniummethylsulfat und 3,2 cc Diäthylanilin werden in 10 cc Acetanhydrid 1-2 Min. zum Sieden erhitzt und, wie beim Dimethylderivat angegeben, weiter verarbeitet. Ausbeute an Rohprodukt: 0,3 g = 22,6 %. Nach einmaligem Umkristallisieren schmilzt das Perchlorat bei 175-178° (Aethanol).

2. Aethanol als Lösungsmittel:

1 g Acridiniumsalz wird mit 3,2 cc Diäthylanilin in 60 cc Aethanol gelöst und 30 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Rohprodukt wird aus Eisessig unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat umkristallisiert. Man erhält so eine 1. Fraktion (0,2 g), die bei $190-191^{\circ}$ und aus der Mutterlauge eine 2. Fraktion (0,18 g), die bei $175-180^{\circ}$ schmilzt. Gesamtausbeute: 28 % d.Th..

9-4'-Dimethylaminonaphthyl-10-methylacridinium-perchlorat (III)

a) Aus N-Methylacridon

2,5 g N-Methylacridon und 15 cc Dimethyl- α -naphthylamin werden auf dem Wasserbad erwärmt und unter Rühren lässt man 10 cc POCl_3 langsam zutropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch rasch braun färbt. Die Lösung wird noch 1 1/2 Std. unter Rühren auf dem Wasserbad weiter erhitzt und dann in 40 cc Methanol gegossen. Beim Stehen über Nacht scheidet sich das überschüssige Amin als Salz in grossen, gelblichen Kristallen ab. Diese werden durch Filtrieren abgetrennt und das braune Filtrat wird auf dem Wasserbad eingedampft. Den Rückstand löst man in 50 cc Wasser, versetzt mit verd. NaOH, wodurch das Amin in Freiheit gesetzt wird, und schüttelt mit Aether aus. Die Lösung soll dabei etwa ein pH = 6 besitzen. Ist die Lösung alkalischer, so geht zumindest ein Teil des Farbstoffes als Carbinolbase ebenfalls in den Aether. Die wässrige Lösung wird am Vakuum vom restlichen Aether befreit und mit 4n NaOH versetzt. Dabei fällt die Carbinolbase als flockiger, brauner Niederschlag aus. Sie wird auf der Nutsche abgepresst, mit wenig Wasser gewaschen und dann in 25 cc Eisessig gelöst. Die gelbbraune Eisessiglösung verdünnt man mit etwa 80 cc Wasser, versetzt mit 25 cc 4n NaOH und puffert dann weiter ab mit 50 cc 4n Natriumacetatlösung, wodurch ein pH-Wert von 5-6 erreicht wird. Die starke Abpufferung ist notwendig, da sonst das gelbe Diperchlorat ausfallen würde. Nach Zusatz von 2 g NaClO_4 , gelöst in 15 cc Wasser, fällt das Perchlorat als rotbrauner, mikrokristalliner Niederschlag aus. Rohausbeute: 5,4 g = 97,6 % d.Th.. Das Farb-

salz lässt sich aus Aethanol, nicht aus Eisessig (Diperchlorat !), zu bräunlich violetten Blättchen umkristallisieren. Diese sind in der Durchsicht rubinrot und zeigen starken Glasglanz. Smp.: 240-241°.

$C_{26}H_{23}O_4N_2Cl$	Ber. C 67,45	H 5,01	N 6,05	Cl 7,66 %
	Gef. C 67,48	H 5,00	N 6,00	Cl 7,71 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, teegelb, λ_{max} 420 m μ
Aethanol: schwer löslich, braunstichig gelborange
Pyridin : leicht löslich, rötlich braun

Chlorid

Versetzt man die mit 100 cc Wasser verdünnte Eisessiglösung der Carbinolbase mit gesättigter Kochsalzlösung, so erhält man auch hier das Chlorid als kristallines Pulver, das abgenutscht wird. Dieses wird in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und filtriert, wobei das unlösliche Kochsalz zurück bleibt. Das Filtrat versetzt man vorsichtig mit Aether, bis sich Kristalle abzuscheiden beginnen. Man erhält so 4,6 g (95,5 %) Chlorid in violetten, nadelförmigen Kristallen. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: beigebraun.

b) Aus N-Methylacridiniummethylsulfat

Es werden 1 g N-Methylacridiniummethylsulfat und 3,3 cc Dime-thyl- α -naphthylamin in 70 cc Aethanol während 50 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog der Darstellung des Dimethylaminophenyl-Derivats. Ausbeute an Rohprodukt: 0,55 g = 36 %. Die Kristalle sind schlecht ausgebildet und haben keinen Glanz. Durch öfteres Umkristallisieren aus Aethanol erhält man ein reineres Produkt, das ebenfalls bei 240-241° schmilzt.

Diperchlorat (IIIa)

Wird das Monoperchlorat aus Eisessig umkristallisiert, so bildet sich grösstenteils ein gelbes, kristallines Produkt, das identisch ist mit dem Diperchlorat. Dieses wird dargestellt, indem man 1 g Monoperchlorat in 60 cc Eisessig unter Erwärmen löst. Zur vollständigen Lösung ist ein Zusatz von 0,5 g Natrium-

acetat notwendig. Zur filtrierten, heissen Lösung gibt man nun 1 cc 60-proz. Perchlorsäure, worauf die braune Färbung verschwindet und das Diperchlorat als gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird umkristallisiert aus einem Gemisch von Ameisensäure und Eisessig (2:1). Man erhält so gelbe Kristalle, die sich bei 285° verfärben und bei 295-305° schmelzen (Zers.).

$C_{26}H_{24}O_8N_2Cl_2$ Ber. C 55,43 H 4,29 %
 Gef. C 55,09 H 4,41 %

λ_{max} (Ameisensäure): 360 und 426 m μ

9-4'-Aethylaminonaphthyl-10-methylacridinium-perchlorat (IV)

1 g N-Methylacridon und 6,4 g Aethyl- α -naphthylamin werden in 10 g Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad während 30 Min. erhitzt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wird nach dem Erkalten vorsichtig mit etwa 50 cc Wasser zersetzt. Die Lösungsfarbe schlägt dabei von grünblau nach gelbbraun um. Sodann neutralisiert man die Lösung mit Natronlauge, worauf das Carbinol als braunorange gefärbtes Pulver ausfällt. Dieses wird abgenuzt und in einem Gemisch von Aethanol und Eisessig (1:5) gelöst. Nach Zugabe von 1 g $NaClO_4$, gelöst in wenig Eisessig, fällt das Produkt als kristalliner Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus Aethanol erhält man 0,3 g analysenreines Perchlorat in Form blauschwarzer Nadelchen, die bei 203-204° schmelzen.

$C_{26}H_{23}O_4N_2Cl$ Ber. C 67,45 H 5,01 %
 Gef. C 67,73 H 5,29 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, grünstichig blau, λ_{max} 600 m μ

Aethanol: schwer löslich, grünblau

Pyridin : leicht löslich, grünstichig blau

2n-HCl : mässig löslich, gelb

Chlorid

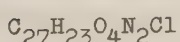
Man erhält das Chlorid, indem man die wie oben dargestellte Carbinolbase in verd. Salzsäure löst und das Farbsalz mit ge-

sättigter Kochsalzlösung aussalzt. Die 1-proz. Ausfärbung auf Seide ist hell smaragdgrün.

9-4'-Methylphenylaminophenyl-10-methyl-acridinium-perchlorat (V)

a) Aus N-Methylacridon

2,5 g N-Methylacridon werden in 20 g POCl_3 suspendiert, auf dem Wasserbad erwärmt und unter Rühren lässt man 17,6 g N-Methyldiphenylamin zutropfen. Die Lösung wird sofort braunviolett. Nach 1 1/2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird abgekühlt und die Lösung portionenweise in 10 cc Methanol gegossen. Sodann dampft man am Vakuum auf dem Wasserbad das Reaktionsgemisch ein und versetzt den öligen Rückstand mit etwa 120 cc Wasser. Das ausgeschiedene Amin wird durch fünfmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt. Unter Erwärmen wird am Vakuum die wässrige Lösung vom restlichen Aether befreit. Dann neutralisiert man mit 12 g wasserfreier Soda und gibt noch etwa 3-5 cc 4n NaOH zu bis das Reaktionsprodukt vollständig als Carbinolbase gefällt ist. Die praktisch farblose wässrige Lösung wird abgetrennt und der Rückstand in 10 cc Eisessig gelöst. Diese Lösung wird mit Wasser auf etwa 200 cc verdünnt und mit 1,5 g Natriumperchlorat, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Der Farbstoff fällt zunächst ölig aus, wird aber beim Stehen über Nacht kristallin. Die fast farblose wässrige Lösung wird dann abgegossen, und den Rückstand löst man aus Aethanol um. Das Produkt wird in schwarzen, spiessigen Kristallen, die bei $190-200^\circ$ schmelzen, erhalten. Ausbeute: 45 g = 96 % d.Th.. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig (ohne Zusatz von Natriumacetat) resultieren rotbraune, stengelige Kristalle mit grünlich gelbem Metallglanz. Smp.: $199-201^\circ$.



Ber. C 68,28 H 4,88 N 5,90 Cl 7,46 %

Gef. C 68,12 H 4,87 N 5,80 Cl 7,36 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig leicht löslich, bräunlich violettrot,
 λ_{max} 550 m μ

Aethanol: leicht löslich, permanganatfarben

Pyridin: sehr leicht löslich, rotstichig blau

2n-HCl : schwer löslich, braunrot
konz. H₂SO₄: leicht löslich, gelb

Chlorid

Zur Darstellung des Chlorids löst man die Carbinolbase in 10 cc Eisessig, verdünnt mit etwa 40 cc Wasser und gibt dann gesättigte Kochsalzlösung zu, bis der Farbstoff in beträchtlicher Menge auszufallen beginnt und lässt über Nacht stehen. Die rötlich schwarzen Kristalle werden abgenutscht, in heissem Aethanol gelöst und von unlöslichem NaCl durch Filtrieren abgetrennt. Das Chlorid wird durch vorsichtige Zugabe von Aether gefällt. Ausbeute: 4,7 g (95 %). 1-proz. Ausfärbung auf Seide: mauvefarben.

b) Aus N-Methylacridiniummethylsulfat

1 g N-Methylacridiniummethylsulfat werden mit 3,5 cc Methyl-diphenylamin in 70 cc Aethanol gelöst und während 50 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschieht in gleicher Weise, wie sie beim Dimethylaminophenylacridiniumsalz beschrieben ist. Ausbeute an Rohprodukt: 0,8 g = 51,5 % d.Th., Smp.: 160-170°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig steigt der Smp. auf 199-201°.

Farbstoffe aus N-Methylacridon und Methylphenyl- α -naphthylamin oder Phenyl- α -naphthylamin

1 g N-Methylacridon und 6,5 g Amin werden in 10 cc POCl₃ auf dem Wasserbad 1 Std. erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der für das Aethylaminonaphthyl-Derivat IV angegebenen Methode.

a) Farbstoff aus Methylphenyl- α -naphthylamin (VII)

Das Perchlorat bildet ein violettbraunes, mikrokristallines Pulver, das bei 238-240° schmilzt.

C ₃₁ H ₂₅ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C 70,92 H 4,80 %
	Gef. C 70,99 H 4,96 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: gut löslich, rotviolett, λ_{max} 550-552 m μ

Aethanol: gut löslich, rotviolett

Pyridin : sehr leicht löslich, blauviolett

b) Farbstoff aus Phenyl- α -naphthylamin (VI)

Das Perchlorat bildet ein braunes, kristallines Pulver und schmilzt bei 323-25°.

$C_{30}H_{23}O_4N_2Cl$ Ber. C 70,51 H 4,54 %
Gef. C 70,61 H 4,63 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, grünblau, λ_{max} 582 m μ

Aethanol: mässig schwer löslich, grünblau

Pyridin : leicht löslich, blaugrün

9-4'-Phenylaminophenyl-10-methylacridinium-perchlorat (VIII)

1 g N-Methylacridon und 6,5 g Diphenylamin werden in 10 cc Phosphoroxchlorid auf dem Wasserbad 1 Std. erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise wie sie beim Aethylaminonaphthyl-Derivat beschrieben ist. Das Perchlorat bildet ein dunkelbraunes, kristallines Pulver mit rötlichem, metallischem Glanz. Smp.: 241-243°.

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig gut löslich, blaustichig blutrot,
 λ_{max} 542-544 m μ

Aethanol: gut löslich, violettrot

Pyridin : sehr leicht löslich, blauviolett

9-Styryl-10-methylacridinium-perchlorat (IX)

Eine Lösung von 8,5 cc frisch destilliertem Benzaldehyd in 80 cc Acetanhydrid wird bis nahe an den Siedepunkt erhitzt (110-130°). Unter stetigem Umschütteln fügt man sodann portionenweise innerhalb von etwa 2 Min. 3,2 g Dimethylacridinium-methylsulfat zu. Die Lösung, die sich dabei orange bis braun-orangerot färbt, wird zur Beendigung der Reaktion noch weitere 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit etwa 850 cc Aether versetzt, wobei das Reaktionsprodukt teils flockig, teils ölig ausfällt. Man lässt dann einige Stunden stehen und giesst die Lösung ab. Durch Wiederholung dieser Ope-

ration mit etwa 150 cc frischem Aether wird der Rückstand vom restlichen Aldehyd und Anhydrid befreit. Das Produkt wird sodann in 180 cc Aethanol heiss gelöst. Durch Filtrieren trennt man ein schwerlösliches, gelbes Nebenprodukt ab und versetzt das noch heisse Filtrat mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von 3 g NaClO_4 . Das Perchlorat fällt in gelb- bis rotbraunen Nadeln aus. Dieses wird abgenutscht und mit Aether gewaschen. Man erhält so eine Rohausbeute von 2,3 g. Die abgegossenen ätherischen Lösungen sind noch stark gelb gefärbt. Durch Eindampfen am Vakuum, Lösen des Rückstandes in Aethanol und Zugabe von Natriumperchlorat lassen sich weitere 0,5 g des Farbsalzes gewinnen. Gesamtrohausbeute: 2,8 g = 70 % d.Th..

Das Rohprodukt wird aus 50 cc Eisessig, dem 1,5 cc 60-proz. Perchlorsäure beigesetzt wird, umkristallisiert. Ohne Zugabe von Perchlorsäure bildet sich beim Erhitzen an der Kolbenwand eine braune, unlösliche Kruste. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgenutscht, zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Die braunorange gefärbten Nadelchen schmelzen bei $193-201^\circ$. Nach weiterem Umkristallisieren aus Ameisensäure (85-proz.; auch ohne HClO_4 keine braune Kruste) erhält man reinere Kristalle mit orangeroter Farbe. Smp.: $198-204^\circ$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NCl}$	Ber. C 66,75 H 4,58 %
	Gef. C 66,78 H 4,61 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, gelborange, λ_{max} 444 m μ

Aethanol: schwer löslich, orangegelb

Pyridin : leicht löslich, braungelb

ln-HCl : schwer löslich, orange

konz. H_2SO_4 : leicht löslich, orangegelb

9-4'-Methoxystyryl-10-methylacridinium-perchlorat (X)

2,5 cc frisch destillierter Anisaldehyd werden in 40 cc Acetanhydrid gelöst. Man erhitzt diese Lösung auf $110-130^\circ$ und trägt unter stetigem Umschütteln 3,2 g Dimethylacridinium-

methylsulfat in Portionen innerhalb von etwa 2 Min. ein. Die braunrote Lösung wird noch 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus dem auf Zimmertemperatur abgekühlten Reaktionsgemisch fällt nach Zugabe von 200 cc Aether das Produkt in teeriger Form aus. Die darüber stehende, noch schwach gefärbte Flüssigkeit wird abdekantiert und der Rückstand noch zweimal mit etwa 150 cc frischem Aether gewaschen. Man löst dann das Kondensationsprodukt in 90 cc heissem Aethanol und filtriert. Auf dem Filter bleiben 0,25 g des gelben Nebenproduktes zurück. Das noch heisse Filtrat wird mit 2 g NaClO_4 , gelöst in 10 cc Aethanol, versetzt, worauf das Perchlorat des Farbstoffes in guten, zinnoberroten Kristallen ausfällt. Es werden so 3,75 g (88 % d.Th.) Rohprodukt erhalten, das bei $214-218^\circ$ zu einer teerigen Masse schmilzt. Das Farbsalz wird aus 50 cc Eisessig, dem 1 cc 60-proz. HClO_4 beigelegt ist, umkristallisiert. Die braunroten Kristalle schmelzen bei 218° .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 64,87	H 4,73 %
	Gef. C 65,00	H 4,67 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig : mässig gut löslich, rotorange, λ_{max} 478 m μ
Aethanol : mässig gut löslich, rotorange
Pyridin : leicht löslich, orangerot
ln-HCl : schwer löslich, orange
konz. H_2SO_4 : leicht löslich, orange

Chlorid

Zur Darstellung des Chlorids verfährt man in gleicher Weise wie oben angegeben wurde. Das mit Aether gefällte Zwischenprodukt wird in verd. Salzsäure, die hergestellt wurde durch Verdünnen von 10 cc konz. HCl mit 100 cc Wasser, gelöst. Nachdem man die Lösung filtriert hat, salzt man das Chlorid mit gesättigter Kochsalzlösung aus und kristallisiert aus Aethanol um. Die feinen roten Nadeln bilden eine filzartige Masse. Die 1-proz. Ausfärbung auf Seide ist lachsfarben.

9-3',4'-Methylen-dioxystyryl-10-methylacridinium-perchlorat (XI)

In 80 cc Acetanhydrid gibt man 5,4 g Piperonal und erhitzt diese Lösung auf 110-130°, worauf unter stetem Umschütteln 3,2 g Dimethylacridiniummethylsulfat portionenweise innerhalb von ca. 2 Min. eingetragen werden. Das Reaktionsgemisch wird noch etwa 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Sodann giesst man die dunkel braunrote Lösung in 250 cc Aether und lässt über Nacht stehen. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in Flocken aus und lässt sich abnutschen. Den Rückstand wäscht man nochmals mit Aether aus und löst ihn dann durch Erwärmen in einem Gemisch von 100 cc Aethanol und 10 cc Eisessig. Man filtriert die Lösung und gibt zum heissen Filtrat 2 g Natriumperchlorat, gelöst in 10 cc Aethanol. Das Produkt fällt als feinkristalliner, dunkelrotbrauner Niederschlag aus. Rohausbeute: 4,25 g = 96,5 % d.Th..

Zweimaliges Umkristallisieren aus Ameisensäure (85-proz.) liefert nur ein Produkt mit dem Smp. 245-246°. Durch Umkristallisieren in einem Gemisch von 45 cc Ameisensäure (85-proz.), 20 cc Wasser und 1 cc Perchlorsäure (60-proz.) erhält man sehr feine, rostrote Nadelchen, die bei 247-248° schmelzen; Sinterung wird bereits bei 242° beobachtet.

$C_{23}H_{18}O_6NCl$	Ber. C 62,80 H 4,13 %
	Gef. C 62,89 H 4,06 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig gut bis schwer löslich, zinnoberrot,
 λ_{max} 486 m μ

Aethanol: mässig gut bis schwer löslich, zinnoberrot

Pyridin : leicht löslich, karminrot

ln-HCl : schwer löslich, rotorange

Chlorid

Zur Darstellung des Chlorids verfährt man in gleicher Weise wie oben angegeben ist. Das mit Aether gefällte Zwischenprodukt wird in einem Gemisch von 270 cc Wasser und 30 cc konz. Salzsäure durch kurzes Aufkochen gelöst. Die noch heisse Lösung

wird solange mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt bis die Kristallisation einsetzt. Das Farbsalz fällt in feinen Nadelchen aus, die auf der Nutsche zu einem violettstichig braunschwarzen Filz zusammenbacken. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: rotorange.

9-4'-Oxystyryl-10-methylacridinium-perchlorat (XII)

1,2 g frisch aus Wasser umkristallisierter p-Oxybenzaldehyd (Smp.: 119-120°) wird in einem starkwandigen Kochglas im Oelbad bei 130° geschmolzen. In diese Schmelze trägt man unter stetem Umrühren mit einem Glasstab 1 g Dimethylacridiniummethylsulfat ein und spült die Wände noch mit etwa 0,5 cc Methanol nach. Dann wird die Temperatur des Oelbades innerhalb von 5 Min. auf 160-170° erhöht. Nach weiteren 10 Min. ist die Kondensation beendet und die noch warme Schmelze wird mit 20 cc Methanol herausgelöst. Durch vorsichtige Zugabe von 80 cc Aether zur methanolischen Lösung fällt das Methylsulfat des Farbstoffes kristallin aus. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Aether gewaschen und in 60 cc Eisessig durch Erwärmen gelöst. Nach dem Filtrieren dieser Lösung gibt man zum noch heißen Filtrat 0,5 g Natriumperchlorat, gelöst in 10 cc Eisessig. Das Rohprodukt fällt in schönen Nadeln aus und die Ausbeute beträgt 1,15 g = 89 % d.Th.

Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man das analysenreine Perchlorat in rubinroten Nadeln mit starkem Glanz. Smp.: 233-234°.

$C_{22}H_{18}O_5NCl$	Ber. C 64,16 H 4,41 %
	Gef. C 64,02 H 4,50

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, rotorange, λ_{max} 500 m μ

Aethanol: mässig gut löslich, orangerot, + Natriumacetat: blau

Pyridin : gut löslich, rotviolett

ln-HCl : schwer löslich, orange

Chlorid

Zur Darstellung des Chlorids verfährt man in gleicher Weise, doch wird das als Zwischenprodukt gefasste Methylsulfat (1,3 g) in 220 cc siedendem Wasser gelöst. Nun wird die heisse, wässrige Lösung so lange mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt bis das Chlorid in feinen Nadeln auszukristallisieren beginnt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgenutscht. Der Farbstoff kann aus Aethanol leicht umkristallisiert werden. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: weinrot.

Betain (XIIa)

Man löst 1,3 g Methylsulfat des Farbstoffes in 300 cc Wasser und versetzt diese Lösung mit 0,65 g Kaliumhydrogencarbonat. (Natronlauge oder selbst Soda geben leicht das gelbe Natriumsalz). Das in schwarzblauen Flocken ausfallende Betain wird im Scheidetrichter durch mehrmaliges Ausschütteln mit insgesamt 300 cc Chloroform abgetrennt. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat unter Beigabe von etwas KHCO_3 wird die blaue Chloroformlösung auf 50 cc eingeengt. Die Lösung wird in einem Kolben, der lose mit einem Wattepfropfen verschlossen ist, der Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen beginnt die Substanz in Nadeln auszukristallisieren. Das Produkt ist unbeständig und verändert sich an der Luft. In Wasser und auch in Alkohol findet Zersetzung statt, wobei die blaue Lösungsfarbe zunächst grünstichig wird und dann in orangebraun übergeht. Benzol und Aether lösen mässig gut, ersteres mit blauvioletter, letzteres mit rotvioletter Farbe. Chloroform und Pyridin lösen das Betain sehr leicht, und zwar in der Kälte so gut wie in der Wärme zu tief kobaltblauen Lösungen. λ_{max} (Chloroform) 500 μ .

4-4'-Oxystyryl-10-methylchinolinium-perchlorat (XIIb)

[nach W. Schneider, A. Pothmann (10)]

In 50 cc absolutem Aethanol werden 5 g 1,4-Dimethylchinoliniumjodid unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nun gibt man 2,2 g p-Oxybenzaldehyd und ca. 0,5 cc Piperidin zu, wodurch

die anfänglich gelbe Lösung bräunlichgrün gefärbt wird. Das Reaktionsgemisch wird 15 Min. lang auf dem Wasserbad erwärmt. Bereits nach dieser Zeit beginnt das Farbsalz aus der heissen Lösung auszukristallisieren. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgenutscht. Rohausbeute an Jodid: 6,7 g = 92,5 % d.Th.. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Methanol und Wasser im Verhältnis 10:1 erhält man das Jodid in rotorange gefärbten Nadeln. Das Jodid kristallisiert mit 1 1/2 Mol Kristallwasser, schmilzt bei 259-260° und färbt sich beim Behandeln mit abs. Alkohol gelborange.

Das Perchlorat des Farbstoffes erhält man, indem man eine Lösung von 1 g des Jodids in einem Gemisch von Eisessig und Wasser (1:2) mit Natriumperchlorat versetzt. Das Farbsalz fällt als kristalliner Niederschlag aus und wird aus einer Mischung von Aethanol und Wasser (2:1), der einige Tropfen Eisessig zugesetzt werden, umkristallisiert. Man erhält so das Perchlorat in gelborange farbenen, verfilzten Nadelchen. $\lambda_{\max}$ (Eisessig): 432-434 m μ .

Betain (XIIc)

In einem heissen Gemisch von 40 cc Wasser und 10 cc Eisessig löst man 1 g des Jodids und setzt in der Wärme so lange verd. Natronlauge zu bis die Lösung intensiv rotviolett gefärbt wird. Nach dem Erkalten wird der kristalline, violette Niederschlag abgenutscht und aus Aethanol umkristallisiert. Das Betain bildet feine violettblaue Nadelchen mit starkem Glanz. $\lambda_{\max}$ (Chloroform): 620 m μ und 670 m μ .

9-4'-Oxy-3'-methoxystyryl-10-methylacridinium-perchlorat (XIII)

In einem Kochglas werden 1,5 g Vanillin im Oelbad bei 100-110° geschmolzen und dann 1 g Dimethylacridiniummethylsulfat eingetragen. Zur besseren Durchmischung setzt man noch 0,5 cc Methanol zu, verrührt gut mit einem Glasstab und steigert die Temperatur des Oelbades innerhalb von 5 Min. auf etwa 160°. Nach weiteren 10-15 Min. ist die Kondensation beendet. Nun wird die noch heisse, purpurfarbene Schmelze mit 20 cc Methanol heraus-

gelöst. Dabei bildet sich zunächst ein Kristallbrei, der sich bei weiterer Zugabe von Methanol wieder löst. Diese rotviolette Lösung versetzt man mit ca. 80 cc Aether und nutscht das kristallin ausfallende Methylsulfat des Farbstoffes ab. Der Niederschlag wird noch einige Male mit Aether ausgewaschen und dann in 150 cc Methanol durch Erhitzen gelöst. Nach Zusatz einer Lösung von 0,5 g Natriumperchlorat in 5 cc Methanol fällt beim Erkalten der Farbstoff als rotbraunes, kristallines Pulver aus. Rohausbeute: 1,0 g = 75 % d.Th..

Das reine Produkt erhält man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol in feinen rostbraunen Nadelchen, die bei 242-244° schmelzen.

$C_{23}H_{20}O_6.NCl$	Ber. C 62,52	H 4,56
	Gef. C 62,68	H 4,67

Löslichkeit, Lösungsfarben:

Eisessig: mässig gut löslich, blutrot, λ_{max} 508-510 m μ

Aethanol: gut löslich, blaustichig rot, + Natriumacetat: blau

Pyridin : sehr leicht löslich

ln-HCl : schwer löslich, braunorange

Chlorid

Um das Chlorid zu erhalten, wird das nach den obigen Angaben dargestellte Methylsulfat in 10 cc Eisessig gelöst. Diese Lösung verdünnt man mit 50 cc Wasser, das zur Vermeidung der Hydrolyse noch 2-3 cc konz. Salzsäure enthält. Dann versetzt man die heisse Lösung des Farbstoffes so lange mit einer gesättigten Kochsalzlösung bis das Chlorid beginnt auszufallen. Dieses wird aus 70 cc Aethanol umkristallisiert. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: purpur.

9-4'-Dimethylaminostyryl-10-methylacridinium-perchlorat (XIV)

Zu einer auf 110-130° vorgewärmten Lösung von 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 40 cc Acetanhydrid werden unter stetem Umschütteln innerhalb von ca. 2 Min. 3,2 g Dimethylacridiniummethylsulfat eingetragen. Die Lösungsfarbe wechselt dabei von

zuerst rotbraun über grün nach blau. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch noch 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten in etwa 200 cc Aether gegossen. Das Methylsulfat des Farbstoffes scheidet sich dabei teils kristallin, teils teerig aus. Die durch ein Nebenprodukt unbekannter Art grün gefärbte ätherische Lösung wird abdekantiert und der Rückstand in 50 cc Aethanol gelöst. Nach dem Filtrieren gibt man zu dieser Lösung 2 g Natriumperchlorat, gelöst in 10 cc Aethanol, worauf nach einigem Stehen das Farbsalz als kristallines Pulver ausfällt. Rohausbeute: 3,6 g = 82 % d.Th.. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von 90 cc Eisessig, 20 cc Aethanol und ca. 2 g Natriumacetat umkristallisiert. Das reine Produkt kristallisiert in feinen Nadelchen. Diese besitzen einen starken Metallglanz und schimmern je nach Blickrichtung messinggelb oder smaragdgrün. Smp.: 198-199°.

$C_{24}H_{23}O_4N_2Cl$	Ber. C 65,67	H 5,28 %
	Gef. C 65,56	H 5,33 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig gut löslich, kobaltblau, λ_{max} 650 m μ

Aethanol: gut löslich, kobaltblau

Pyridin : sehr leicht löslich, kobaltblau

Chlorid

Das als Zwischenprodukt gefasste Methylsulfat des Farbstoffes wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Die durch das Dichlorid gelb gefärbte Lösung wird so lange mit Natriumacetat versetzt bis eine intensive Blaufärbung auftritt. Durch Zufügen einer gesättigten Kochsalzlösung erhält man das Chlorid in kristalliner Form. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: intensiv blau.

9- β -2'-Furylvinyl-10-methylacridinium-perchlorat (XV)

1 g Dimethylacridiniummethylsulfat wird in 3,5 g frisch destilliertem Furfurol auf dem Wasserbad während 30 Min. erwärmt. Sodann setzt man Aether zu, wodurch das Methylsulfat das Farbstoffes als dunkelbraune, teerige Masse ausgeschieden wird. Die

ätherische Lösung wird abdekantiert, der Rückstand noch einige Male mit frischem Aether verrieben und dann in 50 cc Aethanol gelöst. Das Perchlorat fällt aus dieser Lösung nach Zusatz von 0,5 g Natriumperchlorat in Form eines braunschwarzen Pulvers aus. Dieses wird abgenutscht und durch Erwärmen in 50 cc Eisessig gelöst. Die Lösung muss durch Filtrieren von ungelösten, teerigen Bestandteilen abgetrennt werden. Aus dem Filtrat erhält man das Produkt in schwarzbraunen Kristallen. Rohausbeute: 0,75 g = 62 % d.Th..

Analysenrein lässt sich das Produkt durch Umkristallisieren in Nitromethan gewinnen. Es bildet ein rotbraunes, kristallines Pulver und schmilzt bei 224-226°. Die orange gefärbte Eisessiglösung wird beim Erwärmen mit etwas Anilin rotviolett.

$C_{20}H_{16}O_5NCl$	Ber. C 62,26	H 4,18 %
	Gef. C 62,31	H 4,22 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: leicht löslich, braunstichig orange, λ_{max} 482-484 m μ

Aethanol: schwer löslich, braunstichig gelborange

Pyridin : sehr leicht löslich, rotorange

9-*s*-Phenylbutadienyl-10-methylacridinium-perchlorat (XVI)

Durch Erwärmen löst man 3,2 g Dimethylacridiniummethylsulfat in 32 cc Eisessig und fügt dann 4,2 g frisch destillierten Zimtaldehyd und 1 cc Acetanhydrid zu. Die Lösung wird während 2 Std. im Oelbad bei 130-140° am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dabei wechselt die Farbe von gelb nach rotorange. Nach Beendigung der Kondensation wird das Reaktionsgemisch in 100 cc Methanol gegossen, mit 100 cc Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 1,6 g Natriumperchlorat in 5 cc Wasser versetzt. Man lässt die Lösung über Nacht stehen und nutscht dann das ausgefallene Farbsalz ab. Den kristallinen Niederschlag wäscht man zunächst mit wenig Methanol, dann mit Aether aus. Rohausbeute: 3,5 g = 83 % d.Th..

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 250 cc siedendem Eisessig gelöst und durch ein Faltenfilter filtriert. Die Kristallisa-

tion soll möglichst langsam erfolgen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass der Kolben mit dem heissen Filtrat in ein Gefäss, das ca. 5 Liter siedend heisses Wasser enthält, bis zum Hals eingetaucht wird. Man lässt dann das Ganze über Nacht ruhig stehen. An der Glaswand bildet sich eine Kristallkruste, durchsetzt mit teerigen Bestandteilen und im Inneren des Kolbens lose, blättchenförmige Kristalle. Durch sorgfältiges Schütteln ohne die Kruste abzulösen werden die losen Kristalle auf die Nutsche gebracht, abgesaugt und mit Eisessig, dann mit Aether gewaschen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren in der eben beschriebenen Weise erhält man ein Produkt in gut ausgebildeten, grossen Blättchen mit rotoranger Farbe und grünlich schimmerndem Metallglanz. Smp.: 205-206°.

$C_{24}H_{20}O_4NCl$	Ber. C 68,32	H 4,78	N 3,32
	Gef. C 68,44	H 4,89	N 3,26

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig : gut löslich, rotorange, λ_{max} 478 m μ
Aethanol : gut löslich, orange
Pyridin : sehr leicht löslich, orangerot
ln-HCl : schwer löslich, gelborange
konz.H₂SO₄: leicht löslich, orangegelb

Chlorid

Zur Darstellung des Chlorids wird das Reaktionsgemisch in 100-150 cc Wasser gegossen und mittels verd. Natronlauge die Carbinolbase gefällt. Diese wird abgenutscht, in verd. Salzsäure gelöst und durch Zugabe gesättigter Kochsalzlösung das Chlorid in Form eines schwarzbraunen Pulvers gewonnen. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: hell braunorange.

9- δ -4'-Methoxyphenyl-butadienyl-10-methyl-acridinium-perchlorat (XVII)

Ein Gemisch von 0,55 g p-Methoxyzimtaldehyd, 1 g Dimethylacridiniumperchlorat und 20 cc Acetanhydrid wird 3-5 Min. zum Sieden erhitzt. Das Acridiniumsalz geht dabei vollständig in Lösung. Zur Beendigung der Kondensation erwärmt man das Reak-

tionsgemisch noch 15 Min. auf dem Wasserbad, wobei die anfänglich braune Lösung eine rotorange Farbe annimmt. Sodann gibt man 10 cc Eisessig und 0,5 g Natriumperchlorat zu und lässt erkalten. Nach Zugabe von 80 cc Aether fällt das Farbsalz aus dieser Lösung teils kristallin, teils teerig aus. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Rückstand durch Erwärmen in 200 cc Eisessig und verdünnt die Lösung mit 300 cc heissem Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich das Rohprodukt als kristalliner, violettbrauner Niederschlag aus. Ausbeute: 0,85 g = 58 % d.Th..

Zur Gewinnung eines analysenreinen Produktes löst man das Rohprodukt in 100 cc Eisessig durch Erwärmen und setzt dann ebensoviel heisses Wasser zu. Die Lösung lässt man möglichst langsam erkalten. Dies geschieht in derselben Weise, wie es beim Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd beschrieben ist. Man erhält so das Farbsalz in guten, z.T. raufenförmigen Kristallen mit starkem, gelbgrünem Metallglanz. Smp.: 237-238°.

$C_{25}H_{22}O_5NCl$	Ber. C 66,45	H 4,91 %
	Gef. C 66,49	H 4,97 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: gut löslich, blutrot, λ_{max} 520 m μ

Aethanol: leicht löslich, violettrot

Pyridin: sehr leicht löslich, permanganatfarben

ln-HCl: leicht löslich, rotorange

Wasser: gut löslich, orange

9- δ -4'-Dimethylaminophenyl-butadienyl-10-methylacridinium-perchlorat (XVIII)

Man erhitzt eine Lösung von 0,54 g p-Dimethylaminozimtaldehyd in 20 cc Acetanhydrid auf 110-130° und setzt 1 g Dimethylacridiniummethylsulfat portionenweise innerhalb von etwa 2 Min. zu. Das Reaktionsgemisch wird noch während 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich rasch blau und schon nach etwa 10 Min. scheiden sich blauschwarze Kristalle ab. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 80 cc Aether versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das als kristallines Pulver

ausgefallene Methylsulfat des Farbstoffes wird abgenutscht, mit Aether gewaschen und durch Erwärmen in einem Gemisch von 60 cc Aethanol und 30 cc Eisessig gelöst. Die tief blau gefärbte Lösung wird durch ein Faltenfilter filtriert. Sodann versetzt man das noch heisse Filtrat mit einer Lösung von 1 g Natriumperchlorat in 5 cc Alkohol. Das Perchlorat fällt in feinen, blauschwarzen Kristallen aus. Rohausbeute: 1,3 g = 90 % d.Th..

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von Aethanol und Eisessig im Verhältnis 5:2 erhält man das analysenreine Produkt in feinen Nadelchen mit starkem, kupferrotem Metallglanz. Smp.: 189-190°.

$C_{26}H_{25}O_4N_2Cl$	Ber. C 67,16 H 5,42 %
	Gef. C 67,10 H 5,51 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, grünstichig blau, λ_{max} 675 m μ

Aethanol: mässig schwer löslich, grünstichig blau

Pyridin: leicht löslich, blau

ln-HCl: mässig gut löslich, braunorange

Chlorid

Das Chlorid erhält man durch Lösen des Methylsulfats in verd. Salzsäure, wobei zunächst das braunorange gefärbte Dichlorid entsteht. Man gibt so lange Natriumacetat zu bis eine intensive Blaufärbung eintritt und salzt dann mit gesättigter Kochsalzlösung aus. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: grünlich blau.

9-4'-Dimethylaminophenyl-azomethin-10-methylacridinium-perchlorat (XIX)

0,5 g Dimethylacridiniummethylsulfat werden in einem Gemisch von 10 cc Methanol und 2 cc Acetanhydrid unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Dann gibt man 0,25 cc p-Nitroso-dimethylanilin zu und erhitzt das Reaktionsgemisch während 5 Min. am Rückfluss zu schwachem Sieden. Dabei wechselt die Lösungsfarbe rasch von anfänglich gelb über grün nach blau. Die noch heisse Lösung versetzt man nun mit 0,25 g Natriumperchlorat, gelöst

in ca. 2 cc Methanol, worauf das Kondensationsprodukt sofort in feinen, violettroten Nadelchen mit kupferrotem Metallglanz ausfällt. Nach dem Erkalten nutschts man die Kristalle ab und wäscht mit wenig Methanol nach. Ausbeute: 0,32 g = 46 % d.Th..

Die Substanz wird aus 100 cc Methanol umkristallisiert. Aus 0,32 g Rohprodukt erhält man noch 0,15 g reines Farbsalz.

$C_{23}H_{22}O_4N_3Cl$ Ber. C 62,80 H 5,04 %
Gef. C 62,88 H 5,12 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig gut löslich, grünstichig blau, später grün
bis braun (Zers.), λ_{max} 655 m μ

Aethanol: leicht löslich, kobaltblau

Pyridin : sehr leicht löslich, grünstichig blau

10-Methyl-dihydroacridin-9-methylen- ω -sulfosäure

40 cc Acetanhydrid werden mit 1 g Dimethylacridiniummethylsulfat am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dabei geht das Salz vollständig in Lösung. Nach etwa 3 Min. bildet sich in wenigen Augenblicken ein starker, gelber Niederschlag und nach weiteren 4 Min. beginnt sich die Lösung bräunlich zu färben. Nach einer Kochzeit von 10 Min. wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der Niederschlag abgenutscht. Rohausbeute: 0,77 g = 85,5 % d.Th..

Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Eisessig und Wasser zu gleichen Teilen erhält man ein kristallisiertes Produkt, das bei 248-249° schmilzt.

Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Acetanhydrid, Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Es löst sich dagegen leicht in verdünnten Säuren mit gelber Farbe, in Natronlauge und Ammoniak ganz schwach gelblich.

$C_{15}H_{13}O_3NS \cdot H_2O$
Ber. C 59,00 H 4,95 N 4,59 S 10,50 %
Gef. C 58,94 H 4,85 N 4,45 S 10,54 %

Bis-10-methylacridin-9,9'-monomethincyanin-
perchlorat (XX)

a) Aus N-Methylacridon und 9,10-Dimethylacridinium-methylsulfat

Zu einer heissen Lösung von 1,5 g N-Methylacridon in 20 cc Acetanhydrid gibt man eine Aufschlämmung von 2,3 g 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat in 30 cc Acetanhydrid und erhitzt das Gemisch während 5 Std. zum Sieden. Die anfänglich gelb gefärbte Lösung wird rasch grün. Sodann setzt man 100 cc Aethanol zu und erhitzt die Lösung zur Zersetzung des Anhydrids noch weitere 30 Min. am Rückfluss. Nach Zusatz einer gesättigten alkoholischen Lösung von 1,5 g Natriumperchlorat lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, worauf das ausgeschiedene schwarzgrüne Farbpulver abgenutscht und mit Alkohol gewaschen wird. Rohausbeute: 2,2 g = 60 % d.Th..

Durch Umkristallisieren aus 20 cc 85-proz. Ameisensäure, der zur Vermeidung der Bildung des zweisäurigen Salzes etwas Natriumacetat zugesetzt wurde, erhält man das Monomethin in feinen glänzenden, schwarzgrünen Nadelchen.

Dieses Farbsalz verhält sich beim Schmelzen sehr unterschiedlich: Beim langsamen Erhitzen der Probe wird von etwa 295° an eine Verfärbung festgestellt; die Substanz schmilzt dann auch bei Rotglut nicht mehr. Setzt man die Substanz erst bei 280° in den Schmelzblock ein, so wird bei mässig raschem Erhitzen der Schmelzvorgang bei 298-299° beobachtet. Ein Schmelzpunkt von 315-317° resultiert, wenn das Perchlorat erst bei etwa 295° eingesetzt wird.

b) Aus N-Methylacridiniummethylsulfat und Malonsäure

1,1 g Malonsäure wird in einem Gemisch von 7,5 cc Pyridin und 12,5 cc Eisessig gelöst. In die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung trägt man portionenweise innerhalb von 15 Min. 6,1 g N-Methylacridiniummethylsulfat ein und setzt die Erwärmung während 7 Std. fort. Die Lösung färbt sich zunächst braun, dann braunschwarz und nach 20 Min. tritt eine grüne Farbe auf. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen und dann mit 150 cc Aether versetzt. Das Kondensationsprodukt fällt da-

bei als schwarze, teerige Masse aus. Nachdem die ätherische Lösung abgegossen wurde, wird mit frischem Aether nachgewaschen und der Rückstand in 20 cc Eisessig durch Erwärmen gelöst. Diese Lösung wird filtriert und das noch heisse Filtrat mit 2 g NaClO_4 , gelöst in wenig Eisessig, versetzt. Das Farbsalz fällt dann in feinen schwarzgrünen Nadelchen aus. Rohausbeute: 3,0 g = 60 % d.Th..

Statt aus Ameisensäure kann das Farbsalz besser noch aus einem Gemisch von 70 cc Eisessig und 30 cc Pyridin umkristallisiert werden. Smp.: 298-299° (bei 280° in den Schmelzblock eingegangen).

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$	Ber. C 69,80	H 4,65 %
	Gef. C 69,84	H 4,59 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, smaragdgrün, λ_{max} 685 m μ

Aethanol: mässig schwer löslich, smaragdgrün,
 λ_{max} 680 m μ (Methanol)

Pyridin : gut löslich, grasgrün

ln-HCl : schwer löslich, grünstichig gelb

Chlorid

Das Chlorid des Farbsalzes lässt sich fassen, indem das mit Aether gefällte Zwischenprodukt (Methylsulfat) zweimal mit je etwa 20 cc ln-HCl kurz ausgekocht wird. Die vereinigten Auszüge werden von den gebildeten, braunen Zersetzungsprodukten durch Filtrieren befreit. Durch Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung zum grünen Filtrat erhält man das Chlorid als kristallines Pulver. 1-proz. Ausfärbung auf Seide: resedagrün.

9- β -Oxyvinyl-10-methylacridinium-perchlorat [vergl. H. Rikli (2)]

9 cc Orthoameisensäureäthylester werden in 30 cc Acetanhydrid gegeben und im Babo-Trichter zu leichtem Sieden erhitzt. In diese Lösung trägt man nun portionenweise innerhalb von etwa 10 Min. 5 g Dimethylacridiniumperchlorat ein. Nach jeder Zugabe schäumt die Lösung auf, weshalb nur dann mit der Flamme erwärmt

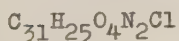
wird, wenn die Temperatur zu stark unter den Siedepunkt fällt. Ist alles Acridiniumsalz zugesetzt, so gibt man weitere 2-3 cc Orthoameisensäureester zu und erhitzt am Rückfluss während 15 Min. zum Sieden. Dabei beginnt das Perchlorat bereits auszufallen. Am Vakuum wird das Reaktionsgemisch dann auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach dem Erkalten wird das Produkt auf der Nutsche abgepresst und zuerst mit etwas Eisessig, dann mit Aether gewaschen. Das Hydroperchlorat des Aldehyds wird so als gelbbraunes Pulver erhalten, das zur weiteren Verarbeitung zum Trimethin direkt verwendet werden kann. Rohausbeute: 5,4 g = 99 % d.Th..

Bis-10-methylacridin-9,9'-trimethincyanin-
perchlorat (XXI)

[vergl. H. Rikli (2)]

In 25 cc Acetanhydrid gibt man 0,5 g Oxyvinylmethylacridiniumperchlorat und 0,5 g Dimethylacridiniumperchlorat und erhitzt das Ganze zum Sieden. Nachdem die Substanzen praktisch vollständig in Lösung gegangen sind, setzt man 2 cc Pyridin zu. Die Lösung, die sich dabei sofort intensiv grün färbt, wird noch 10 Min. am Rückfluss erhitzt und dann erkalten gelassen. Durch Zugabe von 100 cc Aether wird das Trimethin als teerige Masse gefällt und die darüber stehende Flüssigkeit abdekantiert. Den Rückstand löst man unter Erwärmung auf dem Wasserbad in 10 cc Nitromethan und filtriert die Lösung durch ein kleines Faltenfilter. Nun gibt man in das noch warme Filtrat 20 cc heissen Methanol und lässt über Nacht im Kühlschrank bei etwa 0° stehen. Das Trimethin fällt als feiner, kristalliner Niederschlag aus. Rohausbeute: 0,35 g = 45 % d.Th..

Durch nochmaliges Lösen in 10 cc Nitromethan und nachträgliche Zugabe von 20 cc Methanol erhält man 0,1 g des Produktes in grünlich schwarzen, sehr feinen Nadelchen mit starkem Kupferglanz. Smp.: 203-205°. Die Substanz beginnt bei etwa 180° zu sintern.



Ber. C 70,92 H 4,80 %

Gef. C 70,95 H 4,78 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, laubgrün

Aethanol: schwer löslich, gelblich laubgrün,
 $\lambda_{\max}$ 805 m μ (Methanol)

Pyridin : gut löslich, lauchgrün

ln-HCl : schwer löslich, gelb

9- δ -Phenylacetyl-amino-butadienyl-10-methyl-acridinium-perchlorat (XXIIa)

Eine Aufschlammung von 5 g Dimethylacridiniumperchlorat in 200 cc Acetanhydrid wird zu schwachem Sieden erhitzt, wobei jedoch nur eine teilweise Lösung des Salzes stattfindet. In Portionen trägt man nun innerhalb von 10 Min. 4,5 g Malondialdehyddianilidchlorhydrat ein. Dabei schäumt die Lösung nach jeder Zugabe kurz auf, weshalb vorsichtig erhitzt werden soll. Das Reaktionsgemisch wird noch 15 Min. am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich braunrot und das Acridiniumsalz geht vollständig in Lösung. Am Vakuum wird die Lösung auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt und dann erkalten gelassen. Das ausgeschiedene Produkt wird abgenutscht und mit Aether gewaschen. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in einem Gemisch von 50 cc Eisessig und 50 cc Acetanhydrid und filtriert die Lösung. Zum noch warmen Filtrat gibt man vorsichtig 80 cc heißen Tetrachlorkohlenstoff. Das Endprodukt fällt dann als rotbraunes, kristallines Pulver aus. Rohausbeute: 6,8 g = 87,4 % d.Th..

Durch zweimaliges Umkristallisieren in der eben beschriebenen Weise erhält man das Produkt in stark glänzenden, kupferroten Blättchen, die bei 194-196° schmelzen.

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: gut löslich, orangerot, $\lambda_{\max}$ 500 m μ

Aethanol: gut löslich, rotorange

Pyridin : leicht löslich, blaustichig rot

9- δ -Phenylamino-butadienyl-10-methylacridinium-perchlorat (XXb)

Eine Lösung von 2 g Phenylacetylbutadienylmethylacridiniumperchlorat in 200 cc Methanol wird nach Zugabe von 1 cc Anilin auf

dem Wasserbad während 30 Min. zu schwachem Sieden erhitzt. Die Lösungsfarbe wechselt dabei von orange nach grün und das Anilid beginnt auszukristallisieren. Die erkaltete Lösung versetzt man vorsichtig mit 200 cc Aether und lässt sie 1-2 Std. im Kühlschrank bei 0° stehen. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abgenutscht und mit Aether gewaschen. Ausbeute: 1,55 g = 85 % d.Th.. Das aus 350 cc Methanol umkristallisierte Perchlorat bildet grünschwärze Nadelchen, die bei 186-187° schmelzen.

$C_{24}H_{21}O_4N_2Cl$	Ber.	C 65,98	H 4,85 %
	Gef.	C 65,71	H 4,87 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig löslich, blaugrün, λ_{max} 655 m μ

Aethanol: mässig gut löslich, grasgrün (rasch Zersetzung)

Pyridin : leicht löslich, grünbraun

Bis-10-methylacridin-9,9'-pentamethincyanin-perchlorat (XXII)

0,5 g Phenylacetylbutadienylmethylacridiniumperchlorat und 0,4 g Dimethylacridiniumperchlorat werden in 10 cc Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Acridiniumsalz, das anfänglich nicht völlig gelöst wird, durch zeitweiliges Umschütteln von den Kolbenwänden wieder in das Pyridin zurückgebracht wird. Die zuerst braunrote Lösung wird rasch grün und nimmt später olivbraune Farbe an. Nach 10 Min. ist die Reaktion beendet, und man versetzt die Lösung mit 20 cc Aethanol. Eine Zugabe von 0,25 g $NaClO_4$, gelöst in wenig Alkohol, begünstigt die Kristallisation. Das Perchlorat des Pentamethins fällt dann als kupferroter, kristalliner Niederschlag aus. Ausbeute: 0,4 g = 70 % d.Th.. Das Produkt wird aus 30 cc Eisessig unter Zusatz von 1,2 g Natriumacetat umkristallisiert. Die sehr feinen, braunstichig violettroten Nadelchen zeigen starken Glanz und schmelzen bei 216-218°.

$C_{33}H_{27}O_4N_2Cl$	Ber.	C 71,93	H 4,94 %
	Gef.	C 71,64	H 4,84 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, laubgrün (langsame Zersetzung)

Aethanol: schwer löslich, grasgrün, $\lambda_{\max}$ 910 m μ (und 740 m μ)
(Methanol)

Pyridin : gut löslich, lauchgrün (Zersetzung)

ln-HCl : sehr schwer löslich, goldgelb

9-w-Phenylacetyl-amino-hexatrienyl-10-methylacridinium-perchlorat (XXIIIa)

Eine Suspension von 1 g Dimethylacridiniumperchlorat und 1 g Glutacondialdehyddianilidchlorhydrat in 40 cc Acetanhydrid wird 1-2 Min. zum Sieden erhitzt. Die Salze gehen dabei vollständig in Lösung und die Lösungsfarbe wird intensiv blauviolett. Zur Beendigung der Kondensation wird die Lösung noch 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt und in 150 cc Aether gegossen. Das Reaktionsgemisch lässt man über Nacht im Kühlschrank stehen. Anderntags nutschts man den ausgeschiedenen schwarzvioletten Niederschlag ab und wäscht mit Aether nach. Rohausbeute: 1,8 g = 91,5 % d.Th..

Zur Reinigung wird das Rohprodukt bei Zimmertemperatur in 60 cc Nitromethan gelöst. Nach vorsichtiger Zugabe von 100 cc Aether wird die Lösung leicht umgeschüttelt und dann ruhig stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Produkt in schwarzen Kristallen (1,5 g) ab, die bei 160-163° schmelzen. Durch erneutes Lösen in 50 cc Nitromethan und Versetzen dieser Lösung mit 100 cc Aether kann das Produkt weiter gereinigt werden. Man erhält so stark glänzende, schwarzviolette Kristalle, die teilweise einen Messingglanz aufweisen und bei 162-164° schmelzen (1,25 g).

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: gut löslich, permanganatfarben, $\lambda_{\max}$ 540 m μ

Aethanol: mässig gut löslich, violettrot

Pyridin : leicht löslich, blauviolett

ln-HCl : schwer löslich, blaustichig rot

Bis-10-methylacridin-9,9'-heptamethincyanin-perchlorat (XXIII)

Zu einer heissen Lösung von 0,3 g Dimethylacridiniumperchlorat

in 120 cc Methanol gibt man 0,5 g 9-Phenylacetyl-amino- ω -hexatrienyl-10-methylacridiniumperchlorat und setzt noch 5 cc Pyridin zu. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung rasch braun färbt. Nach 10 Min. gibt man nochmals 5 cc Pyridin zu und erhitzt die Lösung weitere 20 Min. am Rückfluss. Die Lösungsfarbe wechselt dabei nach braungrün und aus der Lösung beginnt das Heptamethin in kupferroten Nadelchen auszukristallisieren. Nach einer Gesamtkochzeit von 30 Min. gibt man zur Lösung 0,3 g Natriumperchlorat, kühlt ab und versetzt sie mit etwa 50 cc Aether. Das Ganze wird über Nacht im Tiefkühlschrank (-15°) stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgenutscht und mit Aether gewaschen. Rohausbeute: 0,1 g = 17,5 % d.Th..

Das Rohprodukt wird in 7 cc Nitromethan bei etwa 60° gelöst. Dann setzt man 15 cc heißen Methanol zu und lässt die grüne Lösung ruhig stehen. Nach einiger Zeit fällt das Heptamethin in feinen, kupferrot schimmernden Nadelchen aus. Diese sintern bei $218-220^{\circ}$ zu einer schwarzen Masse zusammen ohne zu schmelzen.

$C_{35}H_{29}O_4N_2Cl$	Ber. C 72,85	H 5,07 %
	Gef. C 72,39	H 5,10 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: schwer löslich, lauchgrün

Aethanol: schwer löslich, grasgrün, λ_{max} 705-710 m μ (Methanol)

Pyridin : gut löslich, braungrün

ln-HCl : spurenweise löslich, bräunlich

In allen diesen Lösungsmitteln, besonders rasch in Eisessig, Pyridin und HCl, Zersetzung.

9- ω -Phenylmethylamino-hexatrienyl-10-methylacridinium-perchlorat

Zu einer heißen Lösung von 0,5 g Dimethylacridiniumperchlorat (2-facher Ueberschuss) in 40 cc Acetanhydrid werden in Portionen unter Umschütteln 0,15 g Zinke-Aldehyd gegeben. Die Lösung, die sich rasch blaugrün färbt, wird dann 36 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ein Teil des überschüssigen Dimethylacri-

diniumsalzes fällt dabei aus der Lösung aus und wird durch Filtrieren derselben entfernt. Nun versetzt man das Filtrat mit 100-150 cc Aether, worauf das Kondensationsprodukt als grüner, pulveriger Niederschlag ausfällt. Diesen Niederschlag kocht man in etwa 80 cc Chloroform kurz auf und filtriert die grüne Lösung durch ein Faltenfilter. Dabei bleibt weiteres, unumgesetztes Acridiniumsalz im Filter zurück. Zum noch heißen Filtrat gibt man 80 cc Tetrachlorkohlenstoff. Das Produkt fällt als grünbraunes Pulver aus. Dieses wird durch nochmaliges Lösen in Chloroform und Fällern mit CCl_4 weiter gereinigt. Die Substanz schmilzt bei 115-120° unter Zersetzung.

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Ber. C 65,51 H 5,50 %
 Gef. C 65,87 H 5,45 %

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig gut löslich, blaugrün, λ_{max} 735 m μ

Aethanol: gut löslich, grün; beim Erwärmen zunächst violettrot, dann braun (Zers.)

Pyridin : sehr leicht löslich, wie Aethanol

ln-HCl : schwer löslich, bräunlich gelb

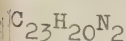
9-4'-Dimethylaminostyrylacridin (XXIVa)

[vergl. A. Porai-Koschitz (22)]

Eine Lösung von 1 g 9-Methylacridin und 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 cc frisch destilliertem Acetanhydrid (Fraktion 136-138°) wird während 30 Min. am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei rasch braungelb. Sodann destilliert man auf dem Wasserbad am Vakuum den Acetanhydrid ab. Da sich auf diese Weise die letzten Reste des Anhydrids nicht entfernen lassen, setzt man dem Rückstand 10-20 cc Ligroin zu und wiederholt die Vakuum-Destillation. Zum Abschluss versetzt man das Produkt mit wenig Chloroform und dampft die Lösung bei Normaldruck zur Trockne ein. Den teerigen Rückstand löst man in 20 cc heissem Pyridin und verdünnt die gelbbraune Lösung vorsichtig mit 15 cc Wasser. Das Produkt fällt in schönen, gelben Nadeln aus. Rohausbeute: 0,9 g = 54 % d.Th..

Das analysenreine Merocyanin erhält man durch Umkristallisieren des Rohproduktes in 100 cc Aethanol, dem 2 cc Pyridin zugefügt

wurden, in langen, braunorange gefärbten Nadeln. Smp. 251-253°.



Ber. C 85,15 H 6,21 %

Gef. C 85,24 H 6,15 %

Perchlorat (XXIVb)

Eine Lösung von 1 g Methylacridin und 0,8 g Aldehyd in 10 cc Acetanhydrid wird unter Zusatz von 2 cc Eisessig während 30 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sie sich rasch blau färbt. Zur Zersetzung des Anhydrids gibt man sodann 20 cc Aethanol zu und kocht die Lösung noch 1 Std. lang. Das Reaktionsgemisch wird nun am Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 20 cc Eisessig unter Zusatz von 0,5 cc konz. Salzsäure durch Erwärmen gelöst. Dann fügt man 0,75 g Natriumperchlorat, gelöst in 5 cc Eisessig, zu und verdünnt die Lösung in der Hitze mit 75 cc heissem Wasser. Dabei bildet sich teilweise das gelbe, zweisäurige Salz und die Lösungsfarbe wechselt von blau nach grün bis gelb. Durch Abpufferung mittels einer wässrigen Lösung von Natriumacetat kehrt die tiefblaue Färbung des Monoperchlorats wieder und das Farbsalz fällt in violett-schwarzen Blättchen aus. Rohausbeute: 1,75 g = 80 % d.Th.

Beim Umkristallisieren aus Eisessig muss ebenfalls etwas Natriumacetat zugegeben werden. Man erhält dann das Perchlorat in Nadeln, die einen starken, grünen Metallglanz aufweisen. Smp. 216-217°.

Das Farbsalz liesse sich natürlich auch darstellen durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Merocyanins mit Perchlorsäure. Andererseits geht das blaue Perchlorat beim Erwärmen in Pyridin leicht wieder in das gelbe Merocyanin über.

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig leicht löslich, rotstichig kobaltblau,
 $\lambda_{\max}$ 600 m μ

Aethanol: leicht löslich, rotstichig kobaltblau

Pyridin : sehr leicht löslich, bräunlich orange-gelb
 $\lambda_{\max}$ 434 m μ

Benzol : schwer löslich, violett

ln-HCl : leicht löslich, orange-gelb

9- δ -4'-Dimethylaminophenyl-butadienyl-
acridin (XXVa)

In 10 cc frisch destilliertem Acetanhydrid werden 1 g 9-Methylacridin und 1 g p-Dimethylaminozimtaldehyd gelöst und das Reaktionsgemisch während 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung des Kondensationsproduktes geschieht in der genau gleichen Art, wie dies beim Produkt mit Dimethylaminobenzaldehyd beschrieben ist. Die Ausbeute an kristallisiertem Rohprodukt beträgt 0,45 g = 25 % d.Th..

Das Merocyanin wird rein erhalten, indem man das Rohprodukt aus 50 cc Aethanol, dem etwa 1 cc Pyridin zugesetzt wurden, umkristallisiert. Aus der bräunlich orange gefärbten Lösung fällt das Produkt in goldgelben, flitterartigen Kristallen aus. Smp. 180-182°.

$C_{25}H_{22}N_2$	Ber. C 85,68	H 6,33 %
	Gef. C 85,72	H 6,40 %

Perchlorat (XXVb)

Unter Zusatz von 2 cc Eisessig erhitzt man eine Lösung von je 1 g Methylacridin und Aldehyd in 10 cc Acetanhydrid während 30 Min. zum Sieden. Die weitere Verarbeitung erfolgt in gleicher Weise wie dies beim entsprechenden Dimethylaminobenzaldehyd-Derivat geschehen ist. Die Ausbeute an Rohprodukt des Farbsalzes beträgt 1,9 g = 81 % d.Th..

Das Rohprodukt wird aus 70 cc Eisessig unter Zugabe von etwa 2 g Natriumacetat umkristallisiert. Aus dieser blauen Lösung fällt das Farbsalz in violettschwarzen Nadelchen mit starkem, kupferrotem Metallglanz aus. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich bei 144-150°.

Löslichkeit, Lösungsfarbe:

Eisessig: mässig leicht löslich, kobaltblau, λ_{max} 615 m μ

Aethanol: leicht löslich, kobaltblau

Pyridin: sehr leicht löslich, orange, λ_{max} 440 m μ

Benzol: schwer löslich, violettblau

ln-HCl: leicht löslich, orange

Literaturverzeichnis

1. Frances Hamer, J.Chem.Soc. 1930, 995; C. 1930, 1941
2. H. Rikli, Dissertation Zürich 1945
3. H. Kaufmann, B. 39, 2724 (1906)
4. K. Gleu, A. Schubert, B. 73, 757 (1940)
5. J. Schulz, Farbstofftabellen
6. R. Wizinger, A. Luthiger, Privatmitteilung
7. O. Fischer, E. Besthorn, B. 16, 74 (1883)
8. Bernthsen, Ann. 224, 34 (1884)
W. Koenigs, B. 32, 3604 (1908)
O. Blum, B. 62, 884 (1929)
9. S. Hünig, O. Rosenthal, Ann. 592, 161 (1955)
10. W. Schneider, A. Pothmann, B. 74, 471 (1941)
11. H. Kuhn, Helv. 31, 1441 (1948); Helv. 32, 2247 (1949);
Helv. 34, 1308, 2371 (1951)
12. R. Wizinger, Chimia VII, 2073 (1953)
13. W. Stevens, Dissertation Bonn 1938
14. A.E. Porai-Koschitz, A.A. Kharkharov, Bull. Sci.Chim.
U.S.S.R. 1944, 79-88, 90-92, 143-151
15. B. Cyriax, Dissertation Bonn 1936
16. M. Seyhan, Dissertation Basel 1949
17. L.G.S. Brooker, Chem. Rev. 41, 325 (1947)
18. H. Kuhn, Helv. 31, 1441 (1948); daselbst weitere Literatur-
angaben
19. U. Arni, Dissertation Basel, unveröffentlicht
20. H. Schmidt, Dissertation Basel, unveröffentlicht
21. Claus, B. 14, 2366 (1881)
22. A.E. Porai-Koschitz, C. 1907, 1527-1528
23. K. Ziegler u. C. Ochs, B. 55, 2257 (1922)
24. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, polycyclische
Systeme, Verlag Springer, Berlin, 2. Auflage 1952

Curriculum vitae

Ich, Rudolf Albrecht Hoz, Bürger von Thalwil, wurde am 8. Juni 1921 in Romanshorn geboren und bin der Sohn von Dr. Heinrich Hoz, Chemiker und der Anna Hoz, geb. Bruder. Seit 1921 wohne ich bei meinen Eltern in Riehen, wo ich auch bis 1937 die Primar- und Realschule besuchte. Dann trat ich in das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel ein. Nach drei Jahren wechselte ich in das Institut Minerva in der selben Stadt über und erhielt 1943 das Reifezeugnis. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und begann damit 1944 an der Chemischen Anstalt der Universität Basel. Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren H. Erlenmeyer, P. Ruggli, T. Reichstein, R. Wizinger, E. Schlittler, C. Grob, M. Brenner, H. Mohler, H. Dahn, M. Reinhard, W. Kuhn, P. Huber und des Privat-Dozenten H. Zollinger. Die Prüfungen in den Nebenfächern Mineralogie, physikalischer Chemie und Experimentalphysik bestand ich mit Erfolg, ebenso die Teilexamen in anorganischer und organischer Chemie sowie das Farbstoffexamen. Anschliessend führte ich die vorliegende Arbeit auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie der Universität Basel in den Jahren 1951-1956 aus.

Basel, Februar 1956

